

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 A61K 6/08, 6/00, 7/18	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/23687
		(43) 国際公開日 1994年10月27日(27.10.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00620 (22) 国際出願日 1994年4月14日(14. 04. 94) (30) 優先権データ 9307777.4 1993年4月15日(15. 04. 93) GB (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 株式会社 松風(SHOFU INC.)(JP/JP) 〒605 京都府京都市東山区福屋上高松町11番地 Kyoto, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) ロバート、トーマス・アーウェル (ROBERTS, Thomas Arwel)(GB/GB) チェシャー、シーダブリュウ12・1エスイー、コングルトン、サマセット・ クローズ40番 Cheshire, (GB) 宮井皓三(MIYAI, Kozo)(JP/JP) 〒631 奈良県奈良市朱雀6丁目2番地の25 Nara, (JP) 池村邦夫(IKEMURA, Kunio)(JP/JP) 〒610-01 京都府城陽市寺田尾塚68-205 Kyoto, (JP) 洲上清実(FUCHIGAMI, Kiyomi)(JP/JP) 〒601-13 京都府京都市伏見区醍醐御陵西裏町32-3 Kyoto, (JP) 北村敏夫(KITAMURA, Toshio)(JP/JP) 〒611 京都府宇治市木幡花摘23番地の1 Kyoto, (JP)		(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : PREFORMED GLASS IONOMER FILLER WHICH CAN SUSTAINEDLY RELEASE FLUORIDE ION AND DENTAL COMPOSITION CONTAINING THE SAME (54) 発明の名称 フッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーおよびこれを含む歯科用組成物 (57) Abstract A preformed glass ionomer filler which comprises a powdery reaction product between a polyalkenoic acid and a fluoride glass and can sustainedly release fluoride ions, a process for producing the filler, and a dental composition containing the filler. The filler can release fluoride ions for a long period without undergoing degradation in the presence of water. The composition is particularly useful for preventing dental caries and so forth.		

(57) 要約

ポリアルケン酸と含フッ素ガラスとの粉末状反応生成物からなるフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーおよびその製法、さらに当該フィラーを含有する歯科用組成物を提供する。本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラー、水の存在下で崩壊することなく長期間にわたりフッ素イオンをリリースすることができる。本発明の歯科用組成物は、う蝕予防等に特に有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム

明 細 書

フッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーおよびこれを含む歯科用組成物

技術分野

本発明はフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーに関する。さらに詳しくは本発明は溶出、崩壊を伴わずに安定なフッ素イオン徐放性の得られるプレフォームドグラスアイオノマーフィラーおよびこれを含む歯科用組成物に関する。

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーは主に歯科用組成物に有用であるが、フッ素徐放性を特徴とするため、歯科用以外にもフッ素を取り込む生体硬組織、特に歯牙や骨に有用であり、外科、整形外科、形成外科等の分野で利用できる。

背景技術

フッ素イオンは歯質のハイドロオキシアパタイトをフッ素化し、歯質を強化する。この結果う蝕の抑制、予防が期待できる。また、カルシウムイオン、リン酸イオンの共存により象牙細管封鎖、石灰化、軟化象牙質の再石灰化等による歯髄保護等が期待できる。

従来歯科の領域において、う蝕予防および二次う蝕の抑制を目的としてフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アルミニウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化亜鉛、フッ化第一錫、希土類元素のフッ化物等のフッ素イオン放出性化合物が用いられている。これらを含む歯科用組成物も知られている。

しかしながら、本来フッ素イオンを遊離するということは、水の存在下でのフッ素イオンの解離であり、化合物の溶出、すなわち溶解を伴うこと

が多く、組成物の崩壊、およびカウンターイオンの存在も意味する。このため歯科用組成物としては不安定である。

一方、フッ素を放出することができる歯科用組成物として、ガラスとある種のアイオノマーとの反応によって形成されるセメント類が知られている。これは例えば窩洞や損傷の修復、咬合部の小窩および裂溝の封鎖あるいは充填、義歯または合着のための根面の被覆等、歯科領域において多くの用途を有する。

これらのアイオノマー・セメント類は、塩基性カルシウムアルミノフルオロシリケートガラスと、不飽和カルボン酸のホモポリマーまたはコポリマーである酸性高分子電解質との反応によって形成されるヒドロゲル塩である。このタイプのセメント類は、高生体適合性であり、歯質に強く結合し、フッ素イオンを遊離させることができるため、歯科用セメントとしては特に有用である。しかしながら、ガラスとアイオノマーとの間の硬化反応は遅く、このため、歯科医が必要な研磨をするための十分な硬度を得るために時間がかかるという問題がある。

歯科用セメント類としてはさらに、このセメントの硬化が光に暴露された場合に生じるようにフィラーおよび光硬化性樹脂を含有するものも提案されている。具体例のひとつとして、フィラーがガラスであり、樹脂がガラスと反応するアイオノマーでありかつ光硬化性であるものが挙げられる。この改良は従来のガラスアイオノマーセメント類と比してセメントが必要な硬度に到達するまでに必要な時間の短縮という利点を提供する。しかしながら、用いることのできる光硬化性組成物類としてはアイオノメリックであると同時に光硬化性であるという、限られた範囲のみのモノマーしか使用できないという欠点がある。

さらに、歯科医がこのセメントを使用可能とするためには、歯内で処置

するまで硬化しないことが必要である。このためガラスおよびアイオノマーは通常、それぞれ粉末と液体に分けて供給される。歯科医はこれらを歯に適用する直前に適当な割合で混合しなくてはならない。硬化はアイオノマーとガラスが接触した時から開始するため、歯科医はセメントの混合および歯への処置を迅速に行わなくてはならない。セメントの硬化はその後光に曝すことによって行う。一般に、硬化はセメントを明るい光に曝すことによって加速される。

この方法の欠点は、成分間の割合を正確に取ることおよび十分に混合するのが困難なことである。このため最終的なセメント組成物が一定でないという結果となる。

さらに、混合中に気泡が混合物中へ入り、そのため硬化したセメントが弱くなるという危険もある。さらに問題なのは正確なガラスとアイオノマーの比率を有する製品を得ることは困難なため、組成物の温度および湿度への感受性が高くなり、日々変化する製品となることである。

これらの欠点を解決するためのひとつの試みとして、粉末および液体を膜で隔離したカプセルとして供給することが行われている。使用直前にこのカプセルの隔膜に穴をあけ、その内容物を混合するべくカプセルを振盪させる機械内におく。その後混合物を歯に処置し、光への暴露により硬化させる。この方法は上記の2パックシステムを混合するのが難しく、カプセル内に供給されたセメントは成分が混合されるとすぐ硬化が始まるという欠点をいまだに有する。

従って本願発明は、上述の問題を解決し、溶出によらない安定なフッ素イオン徐放性を有し、組成物が崩壊することのないフィラー組成物を提供することを目的とする。さらに本発明は当該フィラーを含有する歯科用組成物を提供することを目的とし、特に光硬化性ワンパック型歯科用セメン

トを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明はポリアルケン酸と含フッ素ガラスとの粉末状反応生成物からなるフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーおよびその製法に関する。特に粉末状生成物がゲルを脱水してなるキセロゲルであるフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーに関する。さらに本発明は、ポリアルケン酸と含フッ素ガラスの配合比が0.0005:1～10:1であるフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーに関する。本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーは組成物の崩壊を伴わず、良好なフッ素イオン徐放性を示すため、幅広い用途に対応するフッ素リリースを必要とする歯科用組成物等に好適に含有させることができる。

本発明は上記フッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有してなる歯科用組成物に関する。本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを添加することにより、歯科用組成物の硬化をガラスとアイオノマーの反応に依存する必要がなくなり、広い範囲の樹脂、セメント等を用いた歯科用組成物を提供することができる。

本発明の歯科用組成物として、(a)ラジカル重合性化合物および(b)硬化剤からなる樹脂組成物に上記プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有してなる歯科用組成物を提供する。特に樹脂組成物がラジカル重合性化合物と光硬化性触媒からなる光硬化性樹脂組成物である場合には、本発明の歯科用組成物は使用直前に混合する必要のないワンパック光硬化性セメントとして提供することができ、保存中の硬化、口腔内での硬化の遅延、セメント組成の不均一、セメント内への気泡の混入等の従来の問題を解決し、さらに従来のグラスアイオノマーセメントにも増して良好なフッ

素イオン徐放性を示すという効果を有する。

本発明は、従来の歯科用無機系セメント粉材と歯科用無機系セメント液剤と共に本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有する歯科用組成物を提供する。本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを公知のセメントへ添加することにより、当該セメントの操作性や性能を改善することができる。

本発明はさらに、水または有機液剤中に本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有するしてなる歯科用組成物を提供する。本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーは水の存在下で迅速にフッ素イオンをリリースするため、従来の洗口剤や歯磨等の口腔用組成物に良好なフッ素イオンリリース性能を付与することができる。

図面の簡単な説明

第1図は実施例47の結果を示すグラフである。第2図は実施例48の結果を示すグラフである。

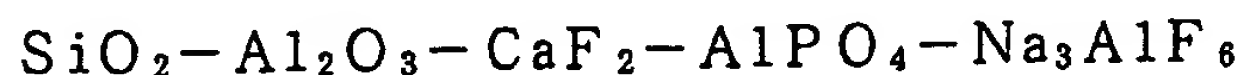
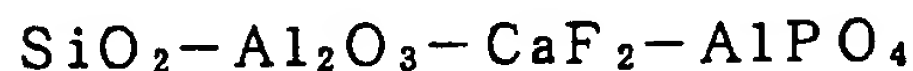
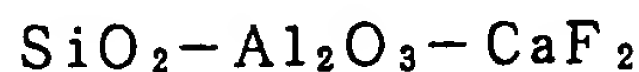
発明を実施するための最良の形態

本発明者らはグラスアイオノマーセメントのフッ素イオン放出能力に着目し、本発明を完成させた。すなわち本発明は含フッ素ガラスとポリアルケン酸との粉末状反応生成物からなるフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを提供する。

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーのフッ素イオン徐放性は原料として用いるガラスの組成に大きく影響される。ガラスとは酸化物類の過冷却混合物であり、通常はアルミナと組み合わせてシリカを含有するガラスである。

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーに用いる含フッ素

ガラスとしては具体的には、従来ガラスアイオノマーセメントとして使用されているものが用いられる。代表的な組成は以下の通りである：



ガラスの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ のモル比は好ましくは1：1以下である。この比により最適な性質を有するフィラーが得られる。

ガラスはアルミナ、シリカ、フッ化アルミニウムおよびフッ化カルシウム、そして所望によりリン酸アルミニウムおよびクリオライト（フッ化ナトリウムアルミニウム）の混合物から調製すればよい。

好ましい混合物は以下の組成を有する：

酸化カルシウム (CaO) 5～40モル%

シリカ (SiO_2) 15～70モル%

アルミナ (Al_2O_3) 10～50モル%

酸化ナトリウム (Na_2O) 0～7モル%

五酸化リン (P_2O_5) 0～7モル%

これらのガラス中に含まれるフッ素量は好ましくは5から60モル%である。

上記組成物においては酸化カルシウムとしているが、いずれのアルカリ土類金属の酸化物であっても使用できる。

これらのガラスは一般にアルカリ土類金属アルミノフルオロシリケートガラスとして知られている。アルカリ土類金属の少なくとも一部はランタン、ガドリニウムまたはイッテルビウム等のランタニド金属で置き換えてもよい。さらに、これらのガラスのうちの一部またはすべてのアルミナをアルミニウム以外の3族の金属で置き換えてもよい。同様にして、ガラス

中のシリカの一部を酸化ジルコニウムまたは酸化チタニウムで置き換えてもよい。

ガラスにストロンチウム、ランタン、ガドリウム、イッテルビウムまたはジルコニウムを含有する場合、ガラスはX線不透過性となる。10重量%以上のX線不透過材が本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィルターに含有されていることが好ましい。

本発明に用いる含フッ素ガラスは従来からのどの方法によって調製してもよいが、熔融法、ゾルーゲル法により製造する。これは例えば、可溶性アルミニウム化合物と可溶性シリコン化合物を含有する第1溶液を、2族金属の可溶性化合物を含有する第2溶液とを反応させ、得られたゲルを熱乾燥または凍結乾燥により乾燥させて回収する方法である。この方法を使用すると、フラックス剤のごとき通常ガラスの製造に用いられる添加剤の使用をさけ、比較的低温を用いることができることになる。このため、今までより透明度の高いガラスが得られる。

有機金属類または無機塩のアルコール溶液のごとき他の化合物をゾルの段階で添加して2価又は3価のガラスを得てもよい。

酸性または塩基性触媒をこのゾルーゲル反応混合物へ、ゲル化速度を速めるために添加してもよい。ゲル化後、残存溶媒を除くために乾燥する。ゲルはまた、400℃というような比較的低い温度で焼結しても良い。この方法により比較的低温にて均質な耐火性ガラスが得られる。

このゾルーゲル法は特にガドリニウムを導入したガラスの製造および以下の5成分ガラスの製造に特に適している：



(式中 X_nO_m はX線不透過性物質Xの酸化物である)

このような5成分ガラスは製造するのが難しい。しかしながらゾルーゲル

法によれば以下の材料からガラスを容易に製造することが可能となる：

CaO源として、HClに溶解したCaCO₃

Al₂O₃源としてイソブチルアルコールとエタノール中のアルミニウム
第2ブトキシド(Asb)

SiO₂源としてテトラエチルオルソシリケート

F源として40%フッ化水素酸

Gd₂O₃源としてエタノール易溶性のGd(NO₃)₃

SrO源としてエタノール易溶性のSr(NO₃)₂

AsbはAl(NO₃)₃・9H₂Oのエタノールまたはメタノール溶液と置換してもよい、さらに、酸化カルシウムは50℃でエタノールに溶解させた無水Ca(NO₃)₂と置換してもよい。これらの溶液は50℃でかきまぜながら混合する。これをその後70℃で還流してもよい。乾燥後、物質を柔らかいうちに粉碎し、その後400から500℃の温度で乾燥させる。これを必要なサイズとなるようさらに粉碎する。

本発明に用いる含フッ素ガラスは従来の溶融法により得られたものであってもよい。

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーに好適に用いられる含フッ素ガラス組成物のいくつかを表1に示す。パーセント表示は得られたガラスを分析して得た数値である。

表1 ガラスの組成 (重量%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SrO	CaO	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F	ZrO ₂
G 1	33.9	2.86	-	15.9	-	-	-	-	-	21.6	-
G 2	32.5	27.3	-	15.1	-	-	-	-	4.6	20.5	-
G 3	34.5	28.3	-	11.7	-	-	-	2.3	6.6	16.6	-
G 4	32.3	27.2	-	15.0	-	-	-	-	-	25.5	-
G 5	30.0	25.3	25.8	-	-	-	-	-	-	18.9	-
G 6	24.8	21.0	-	13.9	-	22.4	-	2.3	2.3	13.3	-
G 7	25.4	21.5	-	14.2	20.6	-	-	2.3	2.4	13.6	-
G 8	27.8	18.8	-	-	39.2	-	-	-	-	14.2	-
G 9	25.1	17.3	-	-	-	-	43.9	-	-	13.1	-
G 1 0	19.0	-	-	8.8	-	57.2	-	-	-	15.0	-
G 1 1	20.5	19.9	10.2	-	25.5	-	-	-	-	14.9	-
G 1 2	24.6	27.7	-	15.3	-	-	-	-	-	15.6	16.8

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーに用いるポリアルケン酸は、側鎖にカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等の繰り返しユニットを有する不飽和化合物のホモポリマーまたはコポリマーである。ポリアルケン酸はガラスと反応してグラスアイオノマー形成する。

特に側鎖にカルボキシル基を有する、不飽和モノー、ジーおよびトリカルボン酸のホモポリマー類およびコポリマー類が好ましい。具体的にはアクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、ケイ皮酸、3-ブテン-1,2,3トリカルボン酸、トリカルバリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、またはイタコン酸から誘導される繰り返しユニットを含有するポリマー類またはコポリマー類が例示される。また、光硬化性グラスアイオノマーセメントに用いられ、従来公知の不飽和基を側鎖に有するポリアルケン酸類も好適に用いられる。

本発明に用いるポリアルケン酸の分子量は、例えばポリアルクリル酸の場合であれば1500～150000、好ましくは3000～70000、より好ましくは3000～30000である。ポリアルケン酸の分子量が大きくなりすぎると、含フッ素ガラスとの反応時にゲル化が先に起こり、反応が進行しにくくなるため好ましくない。

ポリアルケン酸と含フッ素ガラスとの配合比は0.0005：1～10：1、好ましくは1：3～3：1である。ポリアルケン酸と含フッ素ガラスとの配合比が1：3～3：1の範囲にない場合には、塩基あるいは酸のいずれかが過剰となり、得られるフィラー中に残存するため、歯科用無機系セメント粉材や歯科用セメント液剤等と反応性のフィラーを得ることができる。しかしポリアルケン酸が10：1より多い場合には残存するポリアルケン酸が過多となり好ましくない。一方ガラスが0.0005：1より多い場合にはガラスのコアの残存が多くなりすぎ、フッ素イオンのリ

リース量が少なくなってしまうため好ましくない。

含フッ素ガラスとポリアルケン酸とを水の存在下に反応させると通常、ゲル状の生成物が得られる。本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーは好ましくは得られたゲルを脱水、乾燥したキセロゲル(Xerogel)である。

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーは好ましくは多孔質でありその全細孔容積は $0.04 \sim 2.0 \text{ cc/g}$ 、好ましくは $0.04 \sim 1.5 \text{ cc/g}$ 、より好ましくは $0.08 \sim 1.2 \text{ cc/g}$ である。細孔容積はガラスの組成、ポリアルケン酸の種類および重合度、反応、乾燥条件を適宜選択することにより調整し得る。

本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの粒子サイズは $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。フィラーの粒子サイズが $100 \mu\text{m}$ を越えると歯科用組成物に添加した時に物性の低下等が生じる。一方 $0.01 \mu\text{m}$ 未満では実質上粉碎が困難であり、また凝集してしまうため好ましくない。

本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーはポリアルケン酸と含フッ素ガラスとを適当な量の水の存在下に反応させ、得られた反応生成物を、必要に応じて乾燥、粉碎することによって製造する。好ましくは反応は過剰量の水の存在下で行う。水/(含フッ素ガラス+ポリアルケン酸)の配合比は $0.1 \sim 10$ 、好ましくは $0.2 \sim 7.5$ とする。水の量が少ないとゲル化が先に生じたり、ガラスがコアとして残存したりするため、好ましくない。

ポリアルケン酸と含フッ素ガラスとの反応は通常の反応器で反応させても、オートクレイブのごとき、加圧、加温し得る反応器にて反応をおこなっ

てもよい。反応は常温から70℃の間で行うことが好ましい。しかしながら、不活性条件下であれば150℃程度まで温度を上げてよい。

反応時間は反応系中の酸基の量から決めれば良いが、数時間から数日間に及ぶ場合がある。本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーの硬化反応は口腔内で行うものではないため、硬化時間の短縮という要請は少ない。しかし、数十時間に及ぶような反応時間を必要とする場合には従来の歯科用グラスアイオノマーセメントの硬化反応のごとく、硬化時間の調節のためキレート剤を添加することが好ましい。キレート剤としてはクエン酸、酒石酸等、一般的に用いられる多塩基酸がいずれも好適に用いられる。

ポリアルケン酸と含フッ素ガラスとの反応は、反応開始時には攪拌可能な状態であり、反応がほぼ終了した時にはゆるいゲル状からヨーグルト状、もしくは重湯状となっていることが好ましい。

特に好ましい本発明のフッ素イオン徐放性グラスアイオノマーフィラーの製造方法としては以下の3つの製法が挙げられる。

第1の製法は、グラスアイオノマーセメントを製造する際に従来から用いられている方法であり、含フッ素ガラスとポリアルケン酸を水の存在下にて反応させ、生成物を脱水、乾燥、することを含む方法である。含フッ素ガラスとポリアルケン酸の配合比は上述の通りとすればよい。水／（含フッ素ガラス＋ポリアルケン酸）の配合比は0.1～10、好ましくは0.2～1.5とする。得られた固形物は最初、取り扱いやすい大きさに粗砕し、その後所望の粒子径へと粉碎すればよい。

第2の方法は粉末分散法である。この方法は含フッ素ガラスを適当な粒子径に粉碎したものを、ポリアルケン酸中に過剰の水の存在下で分散させて反応させる。ガラスの粒子径は好ましくは0.1～10 μ mである。含

フッ素ガラスとポリアルケン酸の比は上述のとおりとすればよい。含フッ素ガラスのポリアルケン酸中への分散をたやすくするために、過剰の水を存在させることが好ましい。水／（含フッ素ガラス＋ポリアルケン酸）の配合比は1～10、好ましくは1.5～7.5とする。含フッ素ガラスと酸の間の反応の進行度はpHの変化を測定することによりモニターできる。反応がほぼ完了した後、水を例えばホットエアオーブンにて除去する。最終的に乾燥して本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを得る。乾燥は公知の方法のいずれを用いても良く、例えば噴霧乾燥、凍結乾燥もしくは両方で行えば良い。凝集塊が形成された場合にはさらに粉碎が必要となることがある。未反応ガラスが残存する場合にはこの方法を繰り返せば良い。

第3の製法は、反応同時微粉碎法、すなわち含フッ素ガラスの熔融物をポリアルケン酸と過剰の水の存在下で粉碎しつつ反応させる方法である。ボールー、ロッドー、ビーズー、遊星形ーおよび振動ーミルを用いる、いずれの湿式微粉碎法を使用してもよい。この方法においては、3mmから20mmまでのガラスの塊または熔融物をポリアルケン酸および過剰の水と共に適当なミルによって粉碎する。酸はガラス原料の表面と反応し、表面上にセメントが形成されるにつれ、破壊されて新しいガラス面が現れ、これが順に酸と反応して、結果として細かい粒子の分散液が得られると考えられる。含フッ素ガラスとポリアルケン酸の配合比は上述の通りとする。水／（含フッ素ガラス＋ポリアルケン酸）の配合比は1.0～10、好ましくは1.5～7.5とする。反応がほぼ完了した後、水を除きフィラーを噴霧乾燥、凍結乾燥もしくはその両方にて乾燥して本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを得る。

得られたプレフォームドグラスアイオノマーフィラーには、表面処理を

施してもよい。表面処理剤としては、シラン化合物、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニル(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等、またはチタン化合物、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホチタネート、テトラオクチルジ(トリデシルホスファイト)チタネート、ジクミルフェノレートオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が例示される。好適にはシランカップリング剤、特に γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで処理する。表面処理を施すことにより、樹脂類と混合する場合の補強効果が得られる。

本来シランカップリング処理は100℃以上の熱処理を伴うが、本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーは熱に比較的弱いため、熱処理は窒素等の不活性ガス雰囲気下、100℃以下で行い、乾燥は減圧下若しくは真空中でなるべく低温で行う必要がある。

本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーは長期間安定したフッ素イオンのリリースが得られる。すなわち、一度フッ素イオンをリリースしたフィラーを乾燥させ、再度新たに水中へ分散してもフッ素イオン濃度としてはほぼ同じ値が得られる。また、フッ素イオンの放出にかかる時間は短時間であり、使用時に水に分散すれば即時にフッ素イオンのリリースが認められ、その後長期間にわたって安定なフッ素イオンのリリースが得られる。

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーは水の存在下で長期間にわたり比較的多量のフッ素イオンをリリースする。フッ素イオンの

リリースは化合物加水分解によっても生じるが、主に化合物の解離を伴わない配位子交換によって生じる。このため、従来の歯科用組成物に用いられるフッ化ナトリウム、フッ化アルミニウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウムのごとく化合物が溶解し、これに伴って組成物が崩壊することがほとんどない。

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを水中に分散した場合、下記のごときフッ素イオン濃度が得られる。

表 2

フィラー量	イオン交換水量	フッ素イオン濃度
2 g	50 g	39.2 ppm
0.2 g	50 g	13.1 ppm
0.02 g	50 g	3.11 ppm
0.002 g	50 g	0.6 ppm
0.0002 g	50 g	0.2 ppm

上述のごとく、フィラー量が1/10になったからといって、リリースされるフッ素イオン濃度が1/10になるのではなく、水中よりフッ素イオンが消費されれば補給されるという平衡状態にある。

本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーは、それ自体組成物の崩壊を伴わずにフッ素イオンを徐放するという特徴を有するため、幅広い用途に対応するフッ素リリースを必要とする歯科用組成物に含有させることができる。

例えば、歯科用セメント、歯科用コンポジットレジン、ボンディング剤、歯面処理剤、歯面処理用プライマー、ボンディングプライマー、歯科接着性レジンセメント、フィッシャーシーラント、歯科矯正用接着剤、歯面および根面用コーティング剤、歯科用支台築造材、歯科用裏層材、仮封剤、

根管充填剤、覆卓剤、歯磨剤または洗口剤等に用いることができる。

特に本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを歯科用セメント等、口腔内で硬化させる必要のある歯科用組成物に添加すれば、硬化をガラスとアイオノマーの反応に依存する必要がなく、使用可能な樹脂組成物やセメント等の選択枝が増加する。

すなわち、本発明はさらにフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有する歯科用組成物を提供する。

代表的な歯科用組成物として、フッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーと共に（a）ラジカル重合性化合物および（b）硬化剤からなる樹脂組成物を含有する歯科用組成物を提供する。

樹脂組成物は、適当な粘性を有し、かつ歯科用器具へのこびりつきを防止するため粘着性でないもの、フィラーに対するバインダーとして働き、口腔内において強固で安定な重合性マトリックスを形成するもの、および保存中に沈殿したり分離したりしない安定な分散物を形成すべく、フィラーと共存性であるものが好ましい。

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーは親水性であるため樹脂も親水性のものが好ましい。一方、界面活性剤や分散助剤を分散物を安定させるために添加してもよい。親水性樹脂を使用すればフィラーからのフッ素イオンの遊離を、唾液からのヒドロキシル基をフィラー中のフッ素イオンと配位交換させることによって容易にするという利点も付け加えられる。

理想的には、樹脂組成物は歯の組織に対して既知のセメント類に匹敵する接着性を有しているべきであり、この接着性は好ましくは主鎖に沿った側鎖のカルボキシル基を介したものである。この接着性は主鎖のカルボキシル基をホスフェート、ホスホネートまたはアミノ基と置換することによ

て増強することができる。これらにより樹脂の親水性を増加する。

本発明の歯科用組成物に用いられるラジカル重合性化合物としては、広く歯科および化学工業の分野で用いられ、生体安全性の高い不飽和二重結合基を含有する化合物から選択される。特に（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基およびビニル基等の不飽和二重結合基を1以上有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー類が好適に用いられる。

「（メタ）アクリレート」の語はアクリレート類とメタクリレート類の両方を意味する。

具体的には例えば不飽和二重結合基の他に炭化水素基、フェニル基、水酸基、酸性基、酸アミド基、アミノ基、チオール基、ジスルフィド基、環式基、複素環式基、ハロゲン基、シラノール基、ピロリドン基、ウレタン結合、エステル結合、エーテル結合、アルキレングリコール基等を1以上若しくは複数で有する化合物が挙げられる。特に好適なラジカル重合性化合物は上記の官能基や結合を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体である。

ラジカル重合性化合物は広い範囲の要求を満足させるため、通常2以上の成分を含有する。典型的には10～70重量%、好ましくは13～50重量%、さらに好ましくは15～40重量%の希釈剤/粘性抑制剤；10～89.8重量%好ましくは15～70重量%、さらに好ましくは20～50重量%の強化性コポリマー類/オリゴマー類；0～50重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは3～10重量%の親水性接着剤を含む親水性構造物；および0.1～50重量%、好ましくは0.3～40重量%、好ましくは0.5～20重量%の接着促進剤を含有する

好ましい希釈剤/粘性抑制剤にはモノー、ジー、トリー、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート類、ポリエチレングリコール（メタ）

アクリレート類、1,4-ジ [(メタ)アクリロキシ] ブチレン、1,6-ジ [(メタ)アクリロキシ] ヘキサメチレン、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパン-テトラ(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドおよびスチレンを含む。エチレングリコールジ(メタ)アクリレートおよびトリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが特に好ましい。所望によりこれらの化合物うちの2又はそれ以上を共に用いてもよい。

上述の希釈剤/粘性抑制剤の樹脂中に占める量が10重量%以下あるいは70重量%以上であれば、機械的性質および粘着性に悪影響を及ぼすことがある。

好ましい強化コポリマー類/オリゴマー類にはウレタンジ-、トリ-、テトラ- (メタ)アクリレート類を含むウレタン(メタ)アクリレート類を含む。

「ウレタンジ- (メタ)アクリレート」は適当なジイソシアネート類とヒドロキシアルキル-モノ- (メタ)アクリレート類の1:2のモル比の反応生成物をいう。「ウレタントリ- (メタ)アクリレート」は適当なジイソシアネート類とヒドロキシアルキル-ジ- (メタ)アクリレート類、およびヒドロキシアルキル-モノ- (メタ)アクリレート類との1:1:1のモル比の反応生成物である。ウレタンテトラ- (メタ)アクリレートは適当なジイソシアネート類とヒドロキシアルキル-ジ- (メタ)アクリレート類との1:2モル比の反応生成物である。

これらの種類の化合物の特定の例としては: ジ- [(メタ)アクリロキシエチル] トリメチルヘキサメチレンジウレタン; ジ- [(メタ)アクリロキシプロピル] トリメチルヘキサメチレンジウレタン; ジ- [(メタ)アクリロキシブチル] トリメチルヘキサメチレンジウレタン; ジ- [(メタ)アク

リロキシペンチル] トリメチルヘキサメチレンジウレタン; ジー [(メタ)アクリロキシヘキシル] トリメチルヘキサメチレンジウレタン; ジー [(メタ)アクリロキシデシル] トリメチルヘキサメチレンジウレタン; ジー [(メタ)アクリロキシエチル] イソホロンジウレタン; ジー [(メタ)アクリロキシプロピル] イソホロンジウレタン; ジー [(メタ)アクリロキシブチル] イソホロンジウレタン; ジー [(メタ)アクリロキシペンチル] イソホロンジウレタン; ジー [(メタ)アクリロキシヘキシル] イソホロンジウレタン; ジー [(メタ)アクリロキシエチル] ヘキサメチレンジウレタン; ジー [アクリロキシエチル] トリレンジウレタン; 1, 1, 3-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル-ジ- (メタ)アクリレートとのモル比1 : 2の反応生成物; イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル-ジ- (メタ)アクリレートとのモル比1 : 2の反応生成物; トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル-ジ- (メタ)アクリレートとのモル比1 : 2の反応生成物; 1, 1, 3-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよび2-ヒドロキシプロピル-ジ- (メタ)アクリレートとのモル比1 : 1 : 1の反応生成物; およびイソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよび2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとのモル比1 : 1 : 1の反応生成物が挙げられる。

ジ- [(メタ)アクリロキシエチル] トリメチルヘキサメチレンジウレタン、ジ- [(メタ)アクリロキシペンチル] トリメチルヘキサメチレンジウレタン、ジ- [(メタ)アクリロキシヘキシル] トリメチルヘキサメチレンジウレタン、ジ- [(メタ)アクリロキシエチル] イソホロンジウレタン、ジ- [(メタ)アクリロキシペンチル] イソホロンジウレタン; ジ- [(メタ)アクリロキシヘキシル] イソホロンジウレタンが特に好ましい。所望

によりこれらの化合物の2またはそれ以上の種類を共に用いることができる。

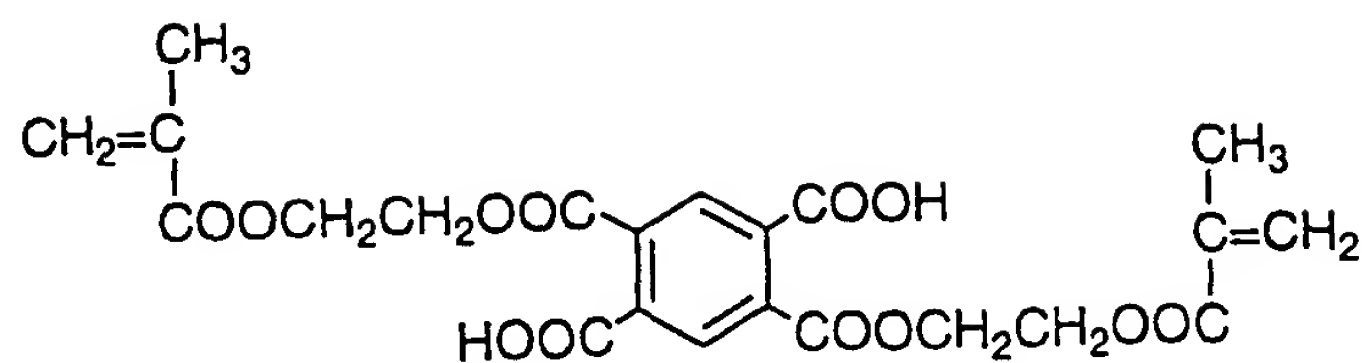
好ましい強化コポリマー類／オリゴマー類の他の例には2, 2ビス[4-(2ヒドロキシ-3メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(2-メチルアクリロイルオキシエトキシ)-フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-メタクリロイルオキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン、ビス(アクリロイルオキシメチル)トリシクロ(5.2.1.0^{2,6})デカンおよびジウレタンジメタクリレート類を含む。

樹脂中の強化性コポリマー類／オリゴマー類の含有量が10%未満である場合または90%を越える場合には、物理的性質が悪化する場合がある。

好ましい親水性構造物の例は、水酸基あるいはピロリドン基を有する重合性モノマーである。

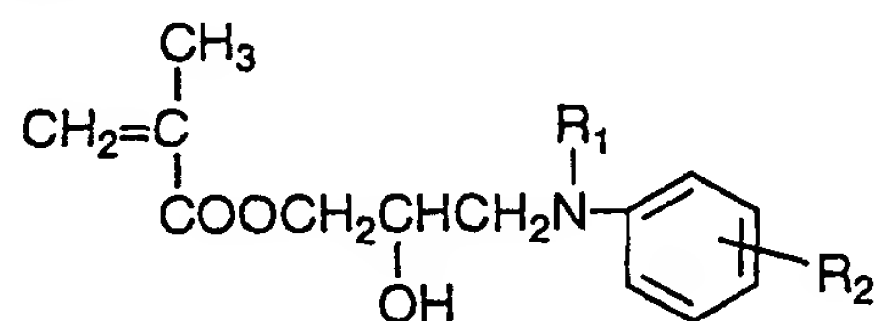
好ましい例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-または3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1,2-または1,3-または2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル-1,3-ジ(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル-1,2-ジ(メタ)アクリレート、2,3,4-トリヒドロキシブチル(メタ)

アクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、
N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)
アクリロイル-1,3-ジヒドロキシプロピルアミン、ビニルピロリドン
および1-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、
2-ヒドロキシ-3-ナフトキシプロピル(メタ)アクリレートおよびビス
フェノール-Aとグリシジル(メタ)アクリレートの付加物のごときフェノ
ールのグリシジル(メタ)アクリレート付加物および、2-ヒドロキシエチ
ル(メタ)アクリレートが挙げられる。2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)
アクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、
N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)(メタ)アクリレートおよびビニルピ
ロリドンが特に好ましい。これらの化合物を2またはそれ以上共に使用し
てもよい。好ましい親水性接着剤は4-アクリロキシエチルトリメリッ
ト酸、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物、EP 2 372
33、EP 3 349 34、EP 1 553 12、EP 0 554 53、GB 2
1 728 89、US 4 579 382、US 4 537 940、US 4 514
342、US 4 515 930、US 4 544 467、US 3 882 600、
US 4 499 251、US 4 383 052、US 4 368 043、US 4
259 117、US 4 259 075、US 4 222 780、US 4 182
035、US 4 039 722、US 3 984 500、US 3 957 918
に記載されたリン酸エステル類が挙げられる。これらは以下の構造を有す
る：



P M D M

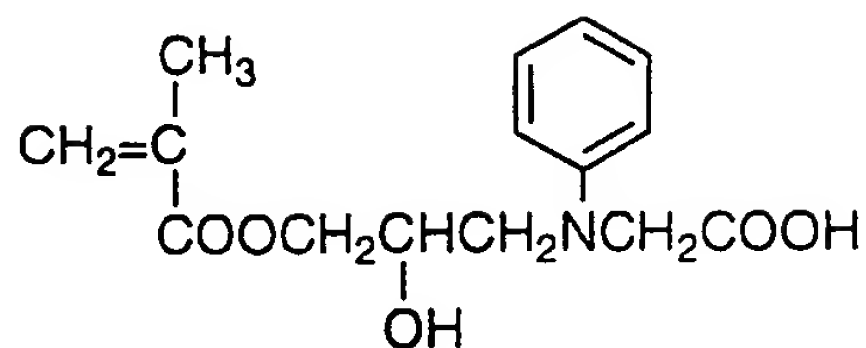
ピロメリット酸無水物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートの1:2 (モル比) 反応生成物



$R_1 = H$ $R_2 = CH_3$ (o, m, p)
 $= n-C_4H_9$ (p)
 $= OCH_3$ (o, m, p)
 $= COOH$ (o, m, p)
 $= COOC_2H_5$ (o, m, p)
 $= F$ (p)
 $= Cl$ (p)
 $= CH_2COOH$ (p)

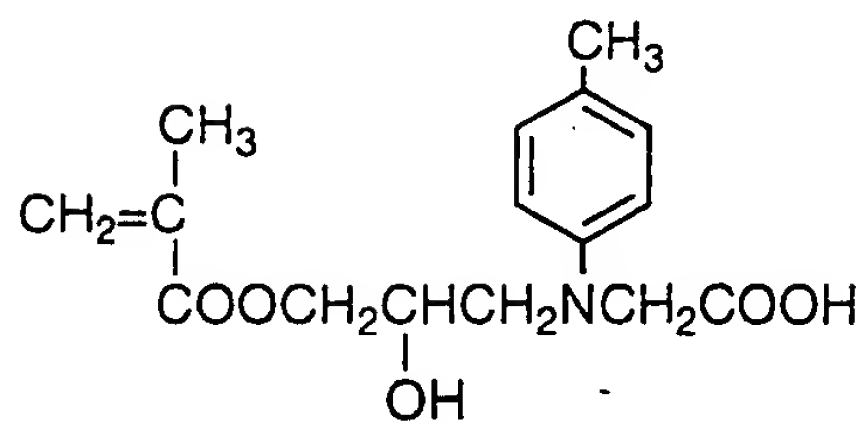
$R_1 = CH_3$ $R_2 = COOH$ (o, m, p)

芳香族アミン化合物とグリシジルメタクリレートの1:1 (モル比) 反応生成物およびその誘導体



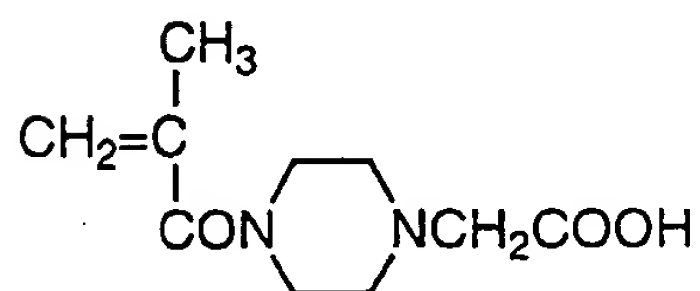
NPG-GMA

N-フェニールグリシン-
グリシジルメタクリレート

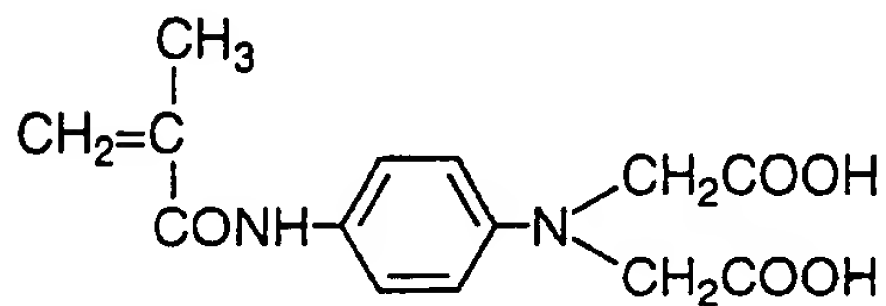


NTG-GMA

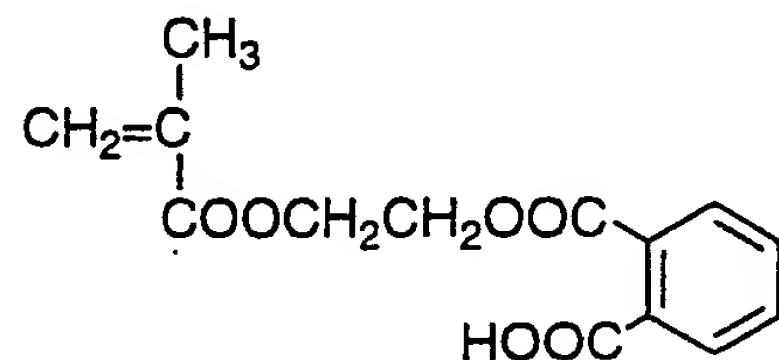
N-トルイルグリシン-
グリシジルメタクリレート



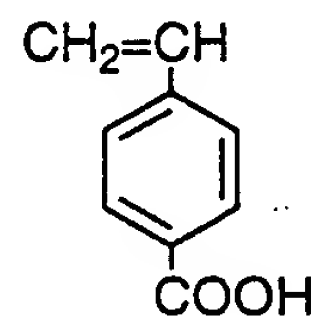
1-メタクリロイル-4-カルボキシ
メチルピペラジン



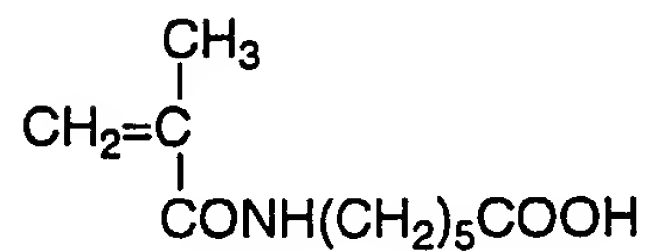
フェニレンジアミン-N'-メタクリロイル-
N, N'-ジアセティックアシッド



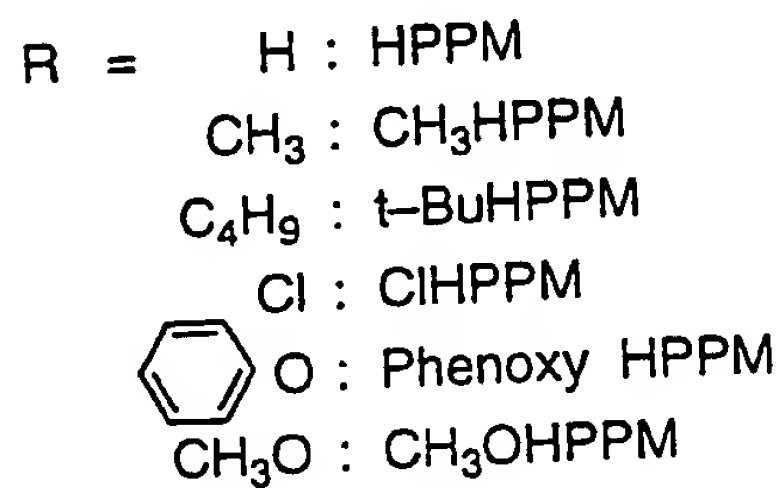
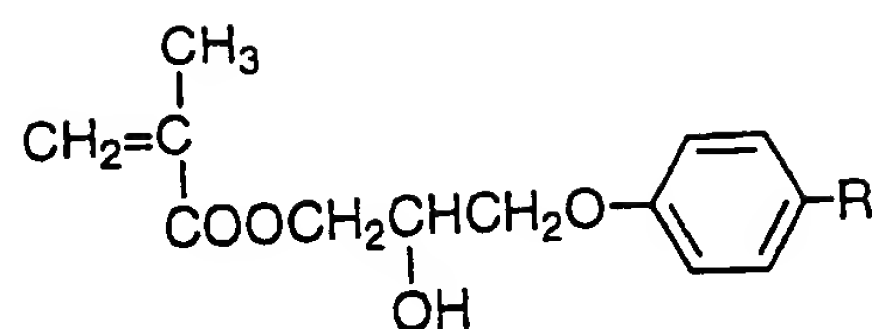
メタクリロキシエチルフタレート



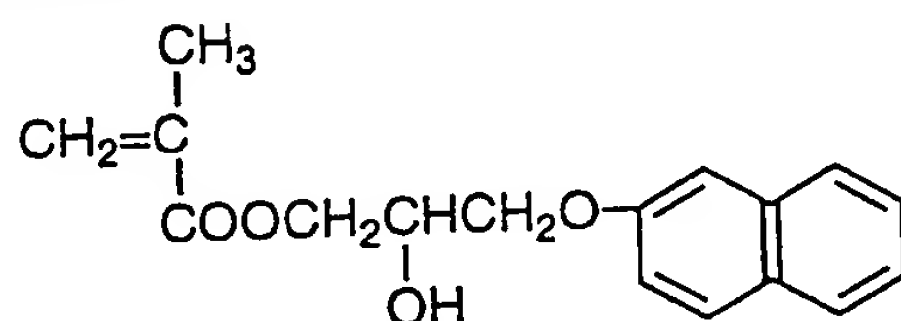
p-ビニル安息香酸



N-メタクリロイル-6-アミノ-n-カプロン酸

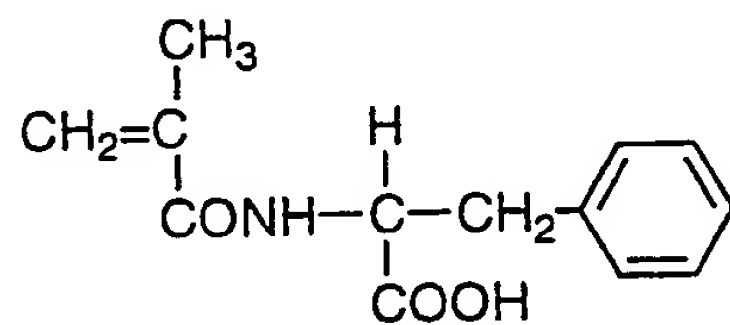


フェノール化合物とグリシジルメタクリレートの1 : 1 (モル比) 反応生成物およびその誘導体

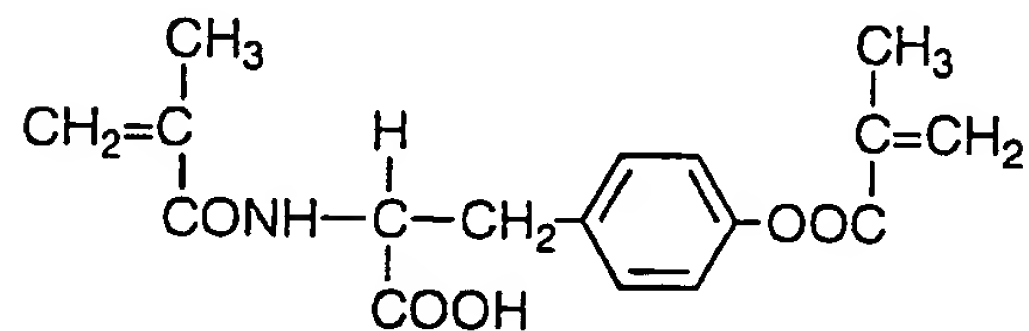


HNPM

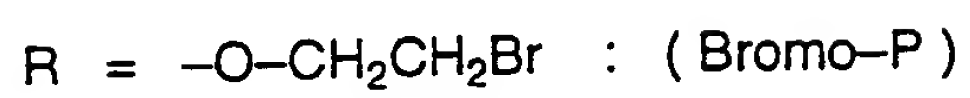
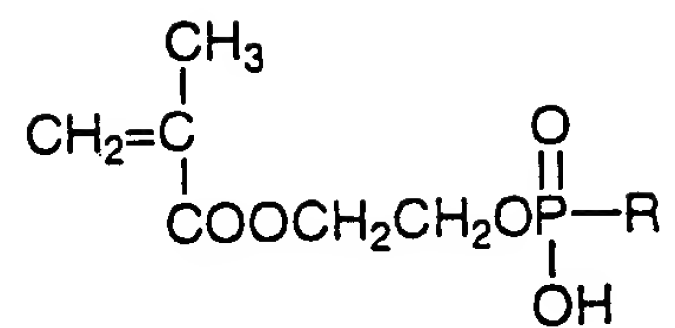
ナフトールーグリシジルメタクリレート



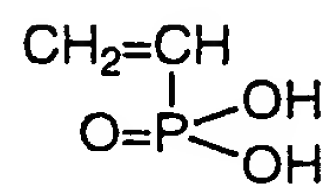
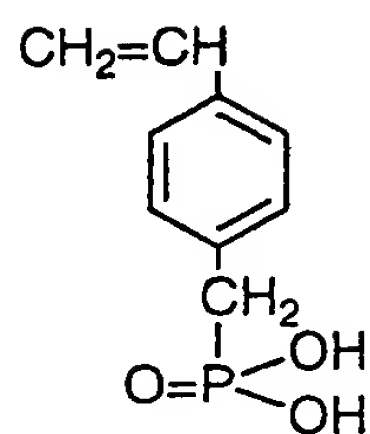
N-メタクリロイルフェニルアラニン



N, O-ジメタクリロイルチロシン



(2-メタクリロキシエチル) ホスホリック酸の誘導体



p-ビニルベンジルホスホニック酸

ビニルホスホニック酸

樹脂中に占める上記の化合物の量が50重量%を越える場合、機械的性質が悪化することがある。

好ましい接着促進剤としてはアクリロイル、メタクリロイル、ビニルおよびアシル基を有する重合性不飽和基をカルボキシ基、ホスホリック基、酸無水物残基、シロキサン基、酸アミド基のごとき酸性基と共に有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー類があるが、モノマーが特に好ましい。

酸性重合性モノマーには、モノー、ジー、トリーまたはテトラカルボン酸とこれらの誘導体、(メタ)アクリル酸、4-(メタ)アクリロキシエチレントリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシブチルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシペンチルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシヘキシルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシデシルトリメリット酸、6-(メタ)アクリロキシエチルナフタレン-1,2,6-トリカルボン酸、N,O-ジ(メタ)アクリロキシチロシン、N-(メタ)アクリロキシチロシン、N-(メタ)アクリロキシフェニルアラニン、N-(メタ)アクリロキシ-p-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-5-アミノサリチル酸、N-(メタ)アクリロイル-4-アミノサリチル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、p-ビニル安息香酸、o-(メタ)アクリロキシチロシンアミド、N-フェニルグリシン-グリシジル(メタ)アクリレート、N-トルイルグリシン-グリシジル(メタ)アクリレート、ピロメリット酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのモル比1:2の反応生成物、1,1-(メタ)アクリロキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸、ビス-[2-(メタ)アクリロキシエチル]ホスホリック酸、[2-(メタ)アクリロキシエチルフェニル]ホスホリック酸、10-(メタ)アクリロキシデシルジヒドロゲンホスフェート、ビニルホスホニック酸、p-ビニルベンジルホスホニック酸、4-(メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸無水物、

4-(メタ)アクリロキシヘキシルトリメリット酸無水物、N-(メタ)アクリロキシエチルチロシンアミドおよびガンマーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等がある。

4-(メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸無水物、4-(メタ)アクリロキシヘキシルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシヘキシルトリメリット酸無水物、N-フェニルグリシン-グリシジル(メタ)アクリレート、N-トルイルグリシン-グリシジル(メタ)アクリレート、ピロメリット酸無水物と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのモル比1:2の付加物、11-(メタ)アクリロキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸、[2-(メタ)アクリロキシエチルフェニル]ホスホリックス酸、10-(メタ)アクリロキシデシルジヒドロゲンホスフェート類、p-ビニルベンジルベンジルホスホニックス酸およびガンマーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランが上記のうちでも特に好ましい。これらの化合物の2またはそれ以上の種類を共に使用してもよい。

樹脂中の接着促進剤の量が0.1重量%未満または50重量%を越えると、接着性の悪化が生じる場合がある。

本発明の歯科用組成物に用いる硬化剤としては、ラジカル重合触媒として広く歯科および化学工業の分野で用いられているラジカル重合の開始剤および促進剤より選択すればよい。硬化剤を選択することによって本発明の歯科用組成物は光重合、化学重合または光重合と化学重合の両方（デュアルキュア）により硬化させることができる。

ラジカル重合開始剤としては、化学重合用の有機過酸化物、紫外、あるいは可視光線重合用の増感剤であるベンゾイン誘導体、 α -ジケトン類およびトリアルキルホウ素類から選択される。ラジカル重合性化合物および所望の硬化方法に合わせてこれらの開始剤より1以上を選択すればよい。

有機過酸化物としては具体的には、ベンゾイルパーオキシド、4,4'-ジクロロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーオキシマレックアシッド等が挙げられる。特に好ましくはベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエートおよびtert-ブチルパーオキシマレックアシッドである。

紫外あるいは可視光線の増感剤としてはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、9,10-アントラキノ、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9H-チオキサンチン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアンモニウムクロライド、カンファーキノ、ベンジル、4,4'-ジクロロベンジルおよびジアセチルが光重合の開始剤として好ましい。

ラジカル重合促進剤としては、アミン類、バルビツール酸誘導体、有機錫化合物およびスルフィン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、あるいはアミド塩から硬化方式に応じて選択すればよい。

好ましい重合促進剤としては、N-メチルジエタノールアミン、トリブ

チルホスフィン、アリルチオ尿素、およびN, N-ジメチル-p-トルイジンが挙げられる。さらに、光重合の場合には、アミン類およびバルビツール酸類のごとき有機窒素化合物または有機錫化合物が含まれる。

特に光重合の促進剤の例としては、N, N-ジメチル-P-トルイジン、N, N-(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、トリエチルアミン、N-メチルエタノールアミン、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-フェニルグリシン-グリシジルメタクリレート、バルビツール酸、1, 3-ジメチルバルビツール酸、1-メチルバルビツール酸、1, 3-ジフェニルバルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸、1, 5-ジメチルバルビツール酸、5-エチルバルビツール酸、5-イソプロピルバルビツール酸、5-シクロヘキシルバルビツール酸、1, 3-ジメチル-5-エチルバルビツール酸、1, 3-ジメチル-5-n-ブチルバルビツール酸、1, 3-ジメチル-5-イソブチルバルビツール酸、1, 3-ジメチル-5-シクロペンチルバルビツール酸、1, 3-ジメチル-5-シクロヘキシルバルビツール酸、1, 3, 5-ジメチルバルビツール酸、1, 3-ジメチル-5-フェニルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸、チオバルビツール酸、1, 3, 5-トリメチル-2-チオバルビツール酸、5-ブチル-2-チオバルビツール酸、これらのバルビツール酸誘導体の塩類(特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩)、ジ-n-ブチル-錫-マレエート、ジ-n-ブチル-錫-マレエート(ポリマー)；ジ-n-オクチル-錫-マレエート、ジ-n-オクチル-錫-マレエート(コポリマー)、ジ-n-オクチル-錫-ラウレートおよびジ-n-ブチル-錫-ジラウレートが挙げられる。

スルフィン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属あるいはアミド塩

としては、芳香族スルフィン酸またはその塩が好適に用いられる。好ましくは歯科領域において通常使用されるベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、アルキル基置換ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム等が例示される。芳香族スルフィン酸アミドとしてはN,N-ジメチル-p-トルエンスルフィン酸アミド、ベンゼンスルフィン酸アミド、N,N-ジメチル-p-トルエンスルフィン酸アミド、ベンゼンスルフィン酸アミド、N,N-ジメチル-p-トルエンスルフィン酸モルホリド、p-トルエンスルフィン酸モルホリド等が例示される。

本発明に用いる硬化剤のラジカル重合促進剤と開始剤の組み合わせとしては、室温で化学反応させる場合には、トリ-n-ブチルボラン、芳香族第三アミン/ベンゾイルパーオキシド、芳香族スルフィン酸またはその塩/芳香族第三アミン/ジアシルパーオキシド、バルビツール酸誘導体/芳香族第三アミン/ジアシルパーオキシド、バルビツール酸誘導体/銅イオン/ハロゲン化合物、芳香族スルフィン酸またはその塩/芳香族第三アミン-t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、芳香族スルフィン酸アミド/芳香族第三アミン/t-ブチルパーオキシマレイックアシッドの組み合わせが好適に用いられる。また、ナフテン酸コバルト/メチルエチルパーオキシドの組み合わせも挙げられる。

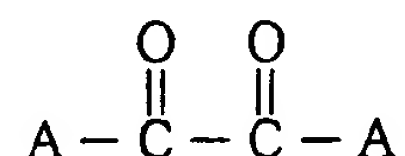
光重合で硬化させる場合の、特に好ましい光重合開始剤と促進剤はカンファーキノン、ベンジル、ジアセチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-イソブチルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸、1,3,

5-トリメチル-2-チオバルビツール酸、およびジ-n-ブチル-錫-ジラウレートを含む。所望により上述の光重合の開始剤および促進剤のうち2またはそれ以上を共に使用してもよい。

また、光重合および化学重合の両方により硬化、すなわちデュアルキュアさせる場合は上述の化学重合触媒および光重合触媒から必要に応じて2以上選択すればよい。

その他好ましいものとしてGB 1,408,265号に記載された触媒が挙げられる。すなわち

(a)以下の構造

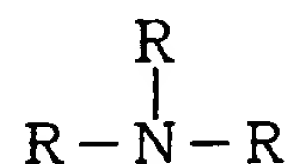


(式中、Aは同じでも異なった基であってもよく、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基であり、2つのA基は直接または2価ヒドロカルビル基によってリンクしていてもよく、または2つのA基は一緒になって融合した芳香族環系を形成していてもよい)

を有する少なくとも1つの光増感剤；

および

(b)以下の構造：

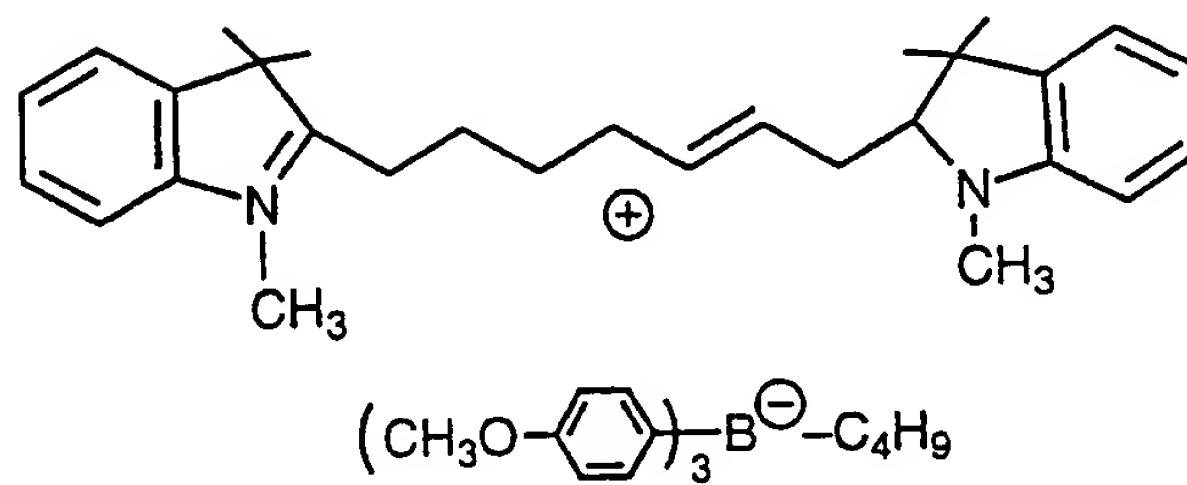
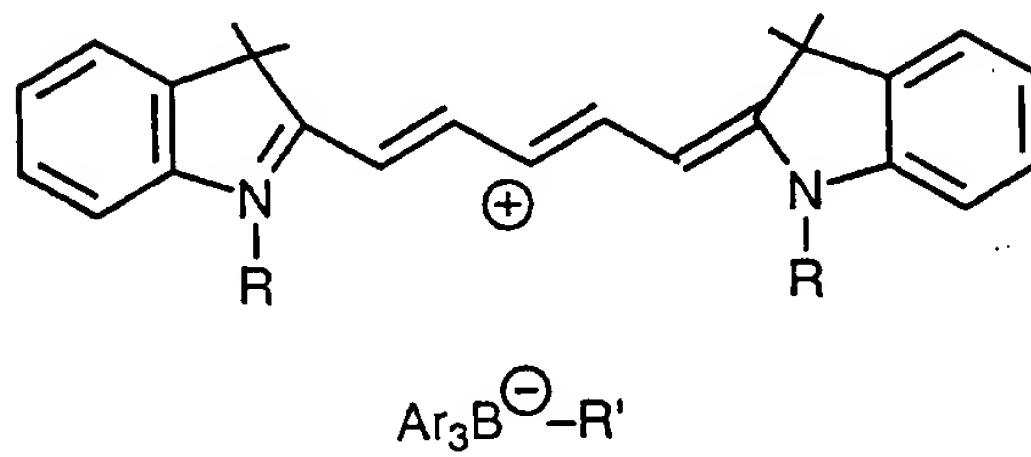
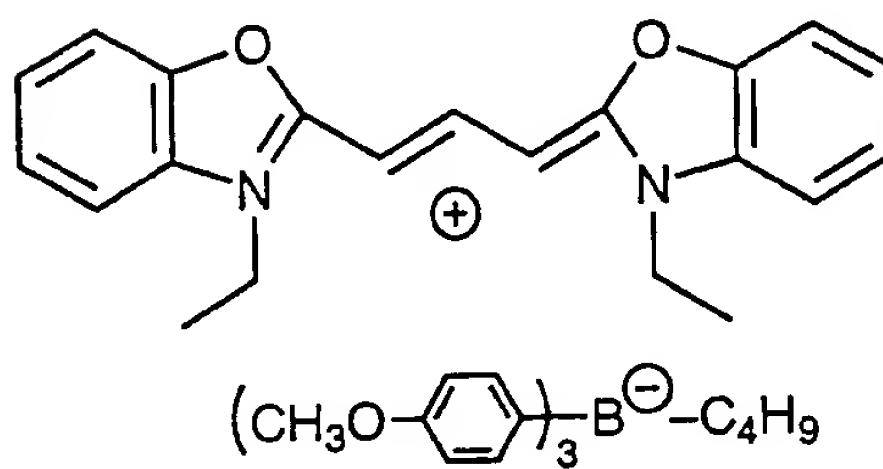
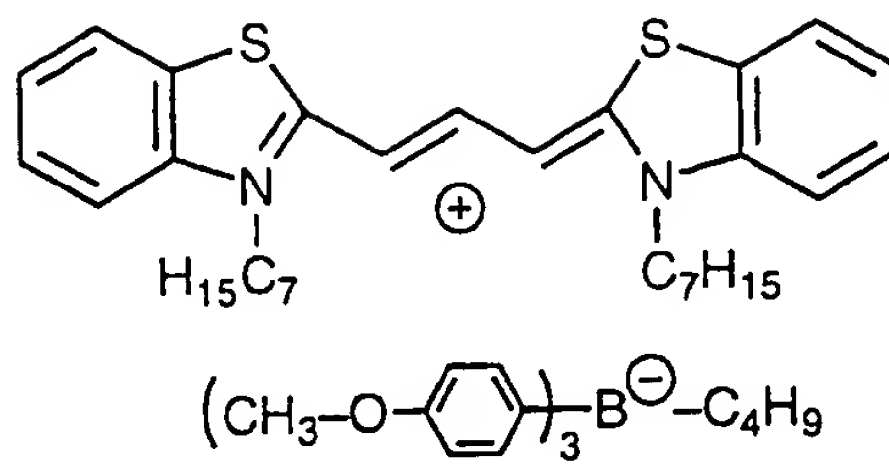


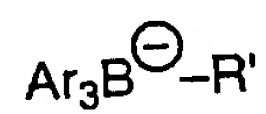
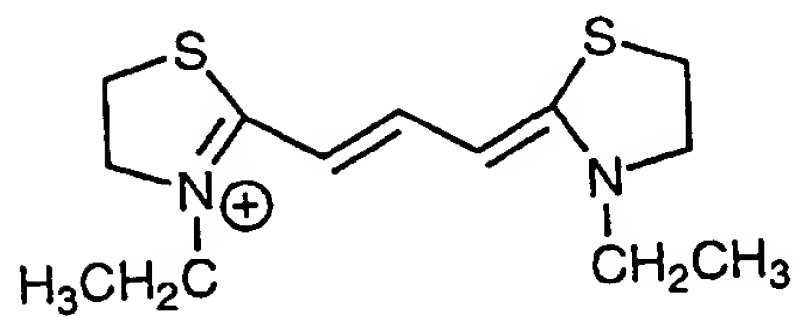
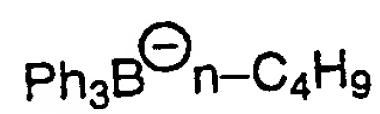
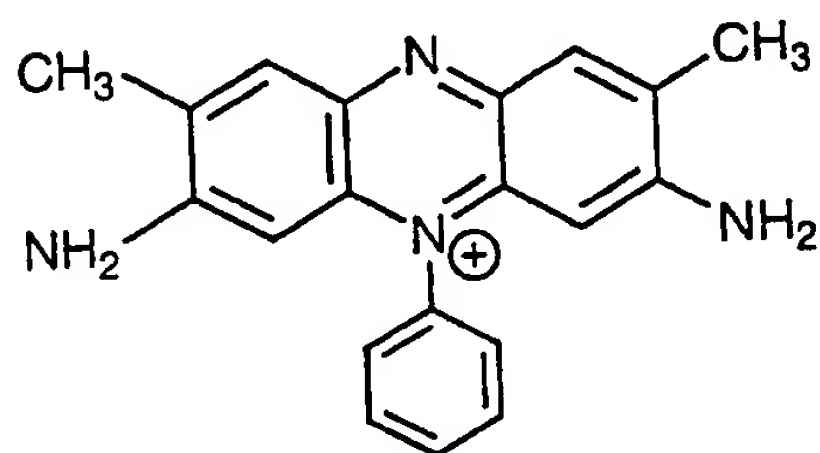
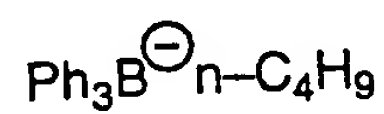
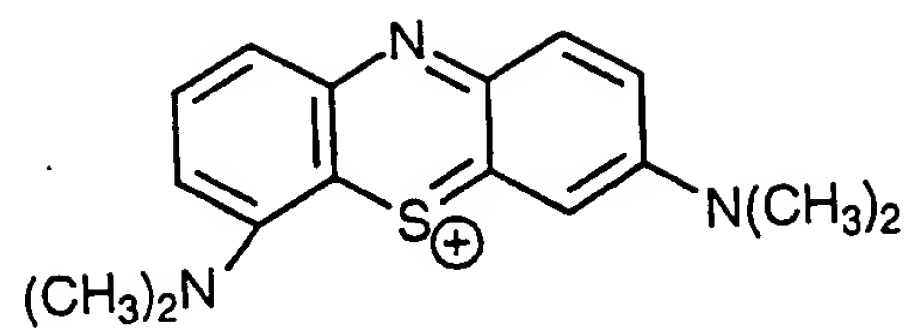
(式中、ユニットRは同じでも異なっても良い水素原子、ヒドロカルビル基、置換されたヒドロカルビル基であり、2つのRが窒素原子と共に環系を構成していてもよく、2より多くないユニットRが水素原子であるか置換ヒドロカルビル基であり、窒素原子は直接芳香族基Rに結合しており、少なくとも1つのその他のユニットRが窒素原子に結合した

—C(H)—基を有している。)

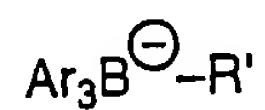
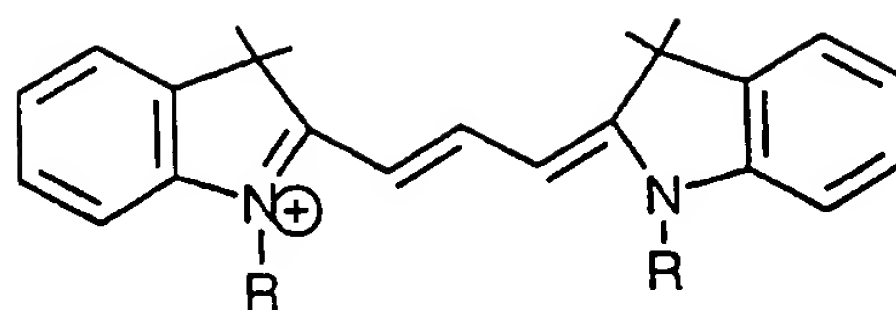
を有する少なくとも1の光増感剤が活性化されたときに光増感剤を還元することができる還元剤
からなる触媒である。

GB 2 218 104に記載された触媒もまた好ましい、特にジープチル
錫ジラウレートとカンファーキノン；および以下の構造を有する触媒が好
ましい：

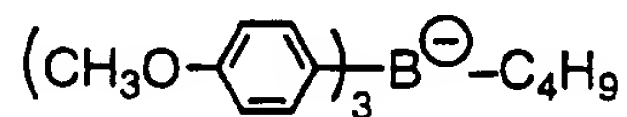
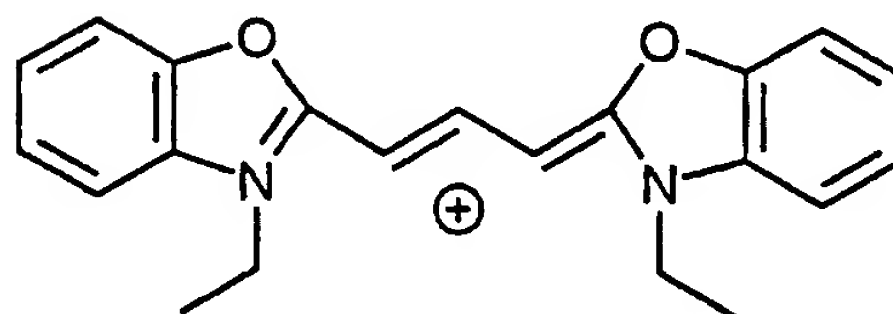
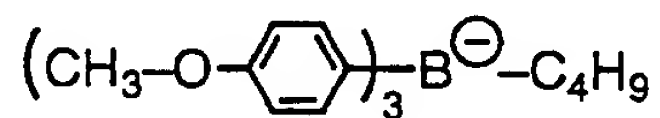
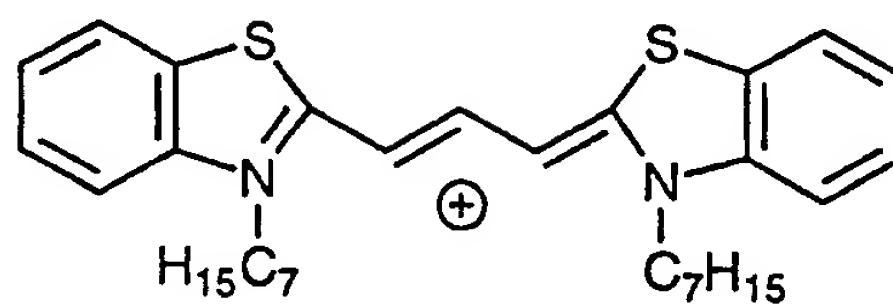


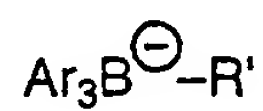
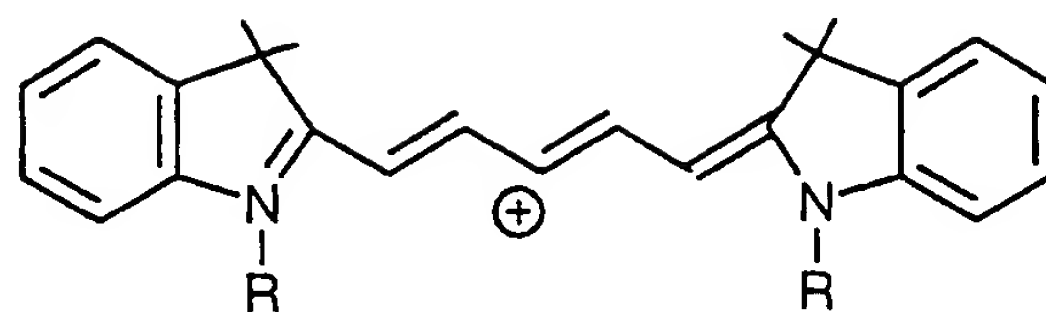


<u>R'</u>	<u>Ar</u>
n-ブチル	フェニル
n-ヘキシル	フェニル
n-ブチル	アニシル

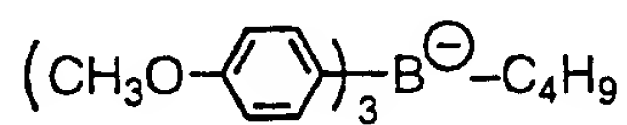
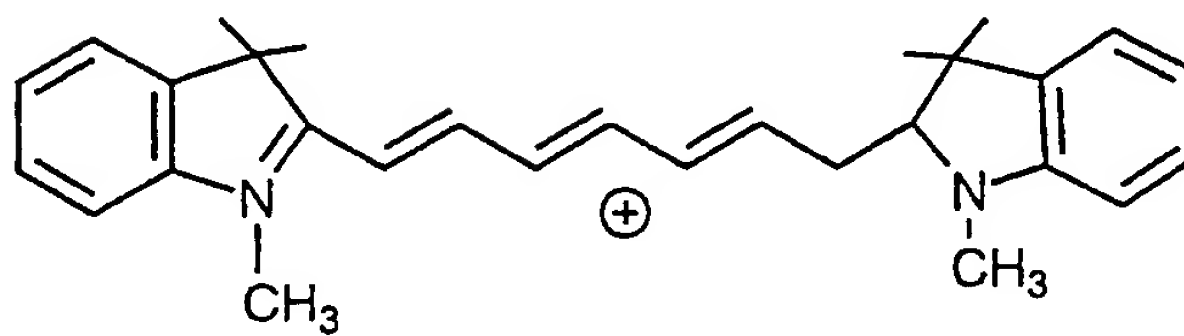


<u>R'</u>	<u>R</u>	<u>Ar</u>
メチル	n-ブチル	フェニル
メチル	n-ヘキシル	フェニル
n-ブチル	n-ブチル	フェニル
n-ブチル	n-ヘキシル	フェニル
n-ヘプチル	n-ブチル	フェニル
n-ヘプチル	n-ヘキシル	フェニル
エチル	n-ブチル	フェニル





<u>R</u>	<u>R'</u>	<u>Ar</u>
メチル	n-ブチル	フェニル
メチル	n-ヘキシル	フェニル
n-ブチル	n-ブチル	フェニル
n-ブチル	n-ヘキシル	フェニル
n-ペンチル	n-ブチル	フェニル
n-ペンチル	n-ヘキシル	フェニル
n-ヘプチル	n-ブチル	フェニル
n-ヘプチル	n-ヘキシル	フェニル
メチル	n-ブチル	アニシル



GB 1 4 0 8 2 6 5 および GB 2 2 1 8 1 0 4 に記載された触媒は特に電磁波スペクトルの青色領域の光、すなわち 4 7 0 nm 付近を中心とする光で硬化させる場合に好適に用いられる。その他の触媒はより広いスペクトル、赤、オレンジ、黄、および緑色光をカバーする。

硬化剤の量が樹脂組成物の 0.1 重量%未満、または 15 重量%を越える場合、樹脂の接着性が悪化することがあり、好ましくない。

本発明の歯科用組成物に対する、プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの配合量は 1~90 重量%、好ましくは 5~80 重量%である。プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの含有量が 1 重量%未満の場合には好適なフッ素イオン徐放能が得られず、また 90 重量%を越える場合には歯に処置し、硬化させた後の強度が弱くなるため好ましくない。

本発明の歯科用組成物には、プレフォームドグラスアイオノマーフィラーに加えて歯科用途に必要な諸特性を得るため、その他の無機フィラー、有機複合フィラー、有機ポリマー等をさらに含有してもよい。

無機フィラーとしては、公知のフィラーがいずれも用いられるが、特に超微粒子のコロイダルシリカ、石英、シリカ、カオリン、タルク、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、アルミナ、アルミノシリケート、窒化珪素、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、リン酸カルシウム、ガラス粉末等が好適に用いられる。

有機複合フィラーとしては、例えば熱硬化性樹脂硬化物又は無機充填剤を含む熱硬化性樹脂硬化物等を粉砕した有機充填剤、無機充填剤と有機充填剤との複合充填剤、例えば超微粒子コロイダルシリカと樹脂の混合硬化物を粉砕して得られるフィラー等が好適に用いられる。

有機ポリマーとしてはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレートとポリエチルメタクリ

レートの共重合体等が好適に用いられる。

本発明の歯科用組成物には棚寿命安定剤をさらに含有してもよい。好ましい棚寿命安定剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ブチル化ヒドロキシトルエン等が挙げられる。

さらに本発明の歯科用組成物には水や有機溶剤を含有していてもよい。例えば水、メチルアルコール、エチルアルコール、酢酸エチル、クロロホルム、メチルエチルケトン、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が例示されるが、水、エチルアルコール、アセトンが特に好適に用いられる。

硬化剤が光重合の開始剤および促進剤の組み合わせから選択される光硬化性触媒であり、樹脂の硬化が光重合反応のみによってなされる場合には、予めラジカル重合性化合物と光硬化性触媒とを混合し、ここへ本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを分散させるのが好ましい。すでに含フッ素ガラスとポリアルケン酸は反応しており、さらなる硬化反応の必要がないため、歯科用組成物の硬化は樹脂組成物の硬化のみにより制御される。通常の昼光下での硬化は非常に遅いため、実質的には明るい光に曝されるまで硬化しないワンパック光硬化性セメントを製造することができる。

すなわち本発明は、光重合性樹脂組成物中にフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを分散させてなる、使用前に手動あるいは機械により混合する必要性のないペースト状ワンパック光硬化性セメントを提供する。本発明のワンパック光硬化性歯科用セメントは通常の昼光下では硬化せず、歯に処置した後に光照射すれば口腔内ですばやく硬化するため、従来のセメントの不均一な混合や、硬化後のセメント内への気泡の混入および硬化時間の遅延、保存時の硬化等の問題を解決する一方、

従来のグラスアイオノマーにも増して、良好なフッ素イオンの徐放性を示す優れた歯科用セメントであるといえる。

本発明のワンパック光硬化性歯科用セメントに配合する場合、プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの粒子サイズは $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であればよいが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。また、樹脂組成物のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーに対する配合比は、体積比で20:80から70:30とすることが好ましい。

この場合、本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーに加えて、その他の無機系フィラー、有機複合フィラー、有機ポリマー等を添加しても十分なフッ素イオンリリースが得られ、本発明の目的に適合する。

本発明のワンパック光硬化性歯科用セメントにはプレフォームドグラスアイオノマーフィラー以外のフッ素イオンをリリースする化合物を含有していてもよく、例えばフッ化ナトリウム、フッ化アルミニウム、フッ化カリウムまたはモノフルオロリン酸ナトリウム等の加水分解しやすいフッ化物が好適に用いられる。樹脂組成物には、セメントからのこのようなフッ素イオンの遊離を容易にするため好ましくは親水性樹脂組成物を含有させる。

本発明のワンパック光硬化性歯科用セメントを製造するには、ラジカル重合性化合物と光硬化性触媒とをあらかじめ混合し、ここへプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを分散させればよい。

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーはグラスアイオノマー反応により製造され、それ自体でフッ素イオンを徐放し、しかも組成物の崩壊を伴わないという効果を有する。このような効果を従来から歯科の分野で用いられている公知のセメントの操作性や性能を改善すべく、リン酸亜鉛セメント、カルボキシレートセメント、グラスアイオノマーセメ

ント等に配合してもよい。

すなわち、本発明は、フッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーに加えて（A）歯科用無機系セメント粉材および（B）歯科用セメント液剤を含有する歯科用組成物を提供する。

歯科用無機系セメント粉材としては、公知の粉材のいずれを用いてもよく、酸化亜鉛、グラスアイオノマーセメント用ガラス、またはその混合物等が挙げられる。

歯科用無機系セメント液剤としては、公知のものがいずれも好適に用いられ、リン酸、ユージノール、エトキシベンゾイックアシッド、ポリアルケン酸のホモポリマー類やコポリマー類が例示される。

歯科用無機系セメント、特にグラスアイオノマーセメントにおいては、粉材および液剤は本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーの製造に用い得るものとして上述の含フッ素ガラス類およびポリアルケン酸類をそのまま用いてもよい。

セメント硬化反応調節剤としても公知のものがいずれも用いられ、具体的には酒石酸、クエン酸等のキレート化剤、リン酸、酢酸亜鉛等が例示される、さらに、X線不透過材、タンニン酸およびその誘導体、顔料等の添加剤を含んでもよい。

歯科用無機系セメントに本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを添加する場合、その配合量はセメント組成物の種類に応じて決定すれば良い。典型的には1～90重量%、好ましくは5～70重量%、特に好ましくは8～40重量%添加する。1重量%未満の場合には、好適なフッ素イオン徐放性が得られず、90重量%を越えるとセメントの硬化性を低下させる。

さらに本発明の歯科用組成物には当該フィラーを含有するセメント類に

加えてラジカル重合性化合物および硬化剤からなる樹脂組成物を配合してもよい。樹脂組成物としては上述のものがいずれも好適に用いられる。さらに従来から歯科分野で開示されている、側鎖に不飽和基を有するポリアルケン酸類も有用である。

無機系セメントに加えて樹脂組成物を含有させる場合には、歯科用組成物は本来のセメント硬化反応に加えて光重合および／または化学重合により硬化される。

本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーは、水の存在下では迅速にフッ素イオンを放出することより、フッ素による歯牙強化、う蝕予防および知覚過敏防止効果を奏する練歯磨、液状歯磨、洗口剤等の口腔用組成物に添加してもよい。

本発明の口腔用組成物には、プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの他に、任意成分として剤型に応じて適当な成分を添加し、通常の方法にて調製すればよい。例えば練歯磨を調製する場合には、研磨剤、潤滑剤、界面活性剤、甘味剤、防腐剤、各種有効成分を配合し、これらの成分と水とを混和して製造すればよい。具体的には研磨剤として沈降性シリカ、シリカゲル、アルミノシリケート、ジルコノシリケート等のシリカ系研磨剤、第二リン酸カルシウム二水和物および無水物、ピロリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、アルミナ、炭酸マグネシウム、第三リン酸マグネシウム、ゼオライト、合成樹脂系研磨剤等、粘潤剤としてはグリセリン、ソルビット、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等、粘結剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、キサンタンガム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ローカーストビーンガム、カーボポール、グアガム、モンモリロナイト、ゼ

ラチン等、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム、N-アシルサルコシネート、N-アシルグルタメート、N-アシルタウレート、しょ糖脂肪酸エステル、アルキロールアמיד、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリグリセリン脂肪酸エステル等、甘味剤としてサッカリンナトリウム、ステビオサイド、パラメトキシシンナミックアルデヒド、ネオヘスペリジルジヒドロカルコン、パラルチン等、防腐剤としてパラオキシ安息香酸エステル、安息香酸ナトリウム等、各種有効成分としてアラントインクロールヒドロキシアルミニウム、ヒノキチオール、アスコルビン酸、塩化リゾチーム、グリチルリチン酸およびその塩類、塩化ナトリウム、酢酸d l- α -トコフェロール、 α -ビスボロール、イソプロピルメチルフェノール、クロロヘキシジン塩類、塩化セチルピリジニウム、アズレン、グリチルレチン酸、銅クロロフィリンナトリウム、乳酸アルミニウム、ベルベリン、ヒドロキサム酸およびその誘導体、デキソトラナーゼ、ムタナーゼ、アミラーゼ、ポリビニルピロリドン、エピジヒドロコレステリン、塩化ベンゼトニウム、ジヒドロコレステロール、トラネキサム酸、トリクロロカルバニリド、クエン酸亜鉛、トウキ軟エキス、チョウジ、ローズマリー、オウゴン、ベニバナ等の抽出物など、香料として1-メントール、カルボン、アネトール等、色素として青色1号、黄色4号等が例示される。

また本発明の口腔用組成物は適当な容器、例えばアルミニウム箔をラミネートしたチューブ状のプラスチック製容器、プラスチック瓶容器等に収容してもよい。また、粉剤をティーバック状の容器に入れて供することも可能である。

歯磨類の場合には、口腔内のフッ素イオン濃度を0.0001~2%、特に0.001~0.2%とするのに十分な量のプレフォームドグラスア

イオノマーフィラーを用いるのが好ましい。さらに、他のフッ素イオンをリリースする化合物を併用してもよい。

上述のごとく、本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有する歯科用組成物は必ずしもワンペーストタイプである必要はなく、ワンペーストタイプ、ツウペーストタイプ、スリーペーストタイプ、ペースト／液タイプ、粉／液タイプ、1液タイプ等、通常歯科用組成物として供されているいずれの剤型のものであってもよい。

本発明は以下の実施例によりさらに詳細に説明することができる：

実施例 1

ガラス(G 1)を21.0%の酸化アルミニウム、37.4%のシリカ、24.8%のフッ化カルシウムおよび17.3%のフッ化アルミニウムを共に融解することにより調製した。得られたガラスを平均粒径5 μ mに粉砕した。

実施例 2

ガラス(G 2)を18.8%の酸化アルミニウム、34.4%のシリカ、22.4%のフッ化カルシウム、8.4%のリン酸アルミニウムおよび16.0%のフッ化アルミニウムを共に融解することにより調製した。得られたガラスを平均粒径5 μ mに粉砕した。

実施例 3

ガラス(G 3)を18.2%の酸化アルミニウム、37.0%のシリカ、17.3%のフッ化カルシウム、12.4%のリン酸アルミニウム、9.6%のフッ化アルミニウムおよび5.5%のクリオライト(cryolite: Na_3AlF_6)を共に融解することにより調製した。得られたガラスを平均粒径5 μ mに粉砕した。

実施例 4

ガラス(G 4)を15.2%の酸化アルミニウム、36.2%のシリカ、23.4%のフッ化カルシウムおよび25.2%のフッ化アルミニウムを共に融解することにより調製した。得られたガラスを平均粒径3 μm に粉砕した。

実施例 5

ガラス(G 5)を18.2%の酸化アルミニウム、32.6%のシリカ、34.0%のフッ化ストロンチウムおよび15.2%のフッ化アルミニウムを共に電気溶融することにより調製した。得られたガラスを平均粒径2 μm に粉砕した。

実施例 6

ガラス(G 6)を18.1%の酸化アルミニウム、26.3%のシリカ、20.4%のフッ化カルシウム、1.8%のフッ化アルミニウム、5.3%のクリオライト、4.3%のリン酸アルミニウムおよび23.8%の酸化ガドリニウムを共に電気溶融することにより調製した。得られたガラスをジェットミルにて平均粒径2 μm に粉砕した。

実施例 1 から 6 の組成物を表 2 にまとめた。

実施例 7 ～ 12

G 7 ～ G 12 のガラスを表 2 に示した組成にて調製した。

表2 調合組成 (重量%) : 表1のG1~G12に対応する

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	AlF ₃	Na ₃ AlF ₆	AlPO ₄	Gd ₂ O ₃	GdF ₃	La ₂ O ₃	LaF ₃	YbF ₃	ZrSiO ₄	SrF ₂
G1	21.0	37.4	24.3	17.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G2	18.8	34.4	22.4	16.0	-	8.4	-	-	-	-	-	-	-
G3	18.2	37.0	17.3	9.6	5.5	12.4	-	-	-	-	-	-	-
G4	15.2	36.2	23.4	25.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G5	18.2	32.6	-	15.2	-	-	-	-	-	-	-	-	34.0
G6	18.1	26.3	20.4	1.8	5.3	4.3	23.8	-	-	-	-	-	-
G7	18.5	26.9	21.0	1.9	5.4	4.4	-	-	21.9	-	-	-	-
G8	20.0	30.0	-	-	-	-	-	-	-	50.0	-	-	-
G9	18.4	27.3	-	-	-	-	-	-	-	-	54.3	-	-
G10	-	20.2	13.2	-	-	-	30.5	36.1	-	-	-	-	-
G11	19.1	31.4	-	3.5	-	-	-	-	-	32.8	-	-	13.2
G12	24.8	17.5	22.8	8.2	-	-	-	-	-	-	-	26.7	-

実施例 13

ゾルーゲル法を用いたガラスの合成

Solex. 1 : SiO_2 ・33.6モル% ; Al_2O_3 ・13.5モル% ; CaO ・13.5モル% ; F・39.4モル%

1L容の4ツ口フラスコに61.3g(0.3モル)の $\text{Al}(\text{O}-\text{isoPr})_3$ 、62.5g(0.3モル)の $\text{Si}(\text{OE}t)_4$ および250mlのベンゼンを仕込んだ。フラスコには温度計、コンデンサおよびテフロン製スターラーが設置してある；混合物を透明な溶液が得られるまでかき混ぜた。

100ml容の滴下漏斗に35.4g(0.15モル)の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、30.0g(0.073モル)の H_2SiF_6 および35mlの脱イオン水を仕込んだ。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が完全に溶解したらこの滴下漏斗をフラスコにつなぎ、溶液を1時間、室温にてかき混ぜながら添加した。発熱変化は50℃で30分後に生じた。

反応混合物はその後90℃で3時間、かき混ぜ続けながら還流した。その後室温まで冷却し、湿ったゲルをデカンテーションにより回収した。この湿ったゲルは500mlの脱イオン水で2回洗浄し、乾燥した。

乾燥法は以下の通りである：

50℃-12時間 → 110℃-5時間 → 150℃-12時間

実施例 14

ゾルーゲル法を用いたガラスの合成

Solex. 2 : SiO_2 ・33.6モル% ; Al_2O_3 ・13.5モル% ; SrO ・13.5モル% ; F・39.4モル%

1L容の4ツ口フラスコに112.5g(0.3モル)の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、62.5g(0.3モル)の $\text{Si}(\text{OE}t)_4$ および250mlのEtOHを仕込んだ。フラスコには温度計、コンデンサおよびテフロン製スターラーが設

置してある；混合物を透明な溶液が得られるまでかきませた。

100 ml 容の滴下漏斗に 83.5 g (0.3 モル) の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ および 35 ml の脱イオン水を仕込んだ。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ が完全に溶解したらこの滴下漏斗をフラスコにつなぎ、溶液を 1 時間、室温にてかきませながら添加した。発熱変化は 50°C で 30 分後に生じた。

100 ml 容の滴下漏斗に 30.0 g (0.073 モル) の H_2SiF_6 および 35 ml の EtOH を仕込み、この滴下漏斗をフラスコにつなぎ、溶液を 0.5 時間、室温にてかきませながら添加した。発熱変化は 50°C で 30 分後に生じた。

反応混合物はその後 90°C で 3 時間、かきませ続けながら還流した。その後室温まで冷却した。乾燥法は以下の通りである：

50°C - 24 時間 → 110°C - 5 時間 → 450°C - 12 時間

実施例 15

ゾルーゲル法を用いたガラスの合成

Solex. 3 : SiO_2 · 28.9 モル% ; La_2O_3 · 14.5 モル% ; SrO · 14.5 モル% ; F · 42.2 モル%

1 L 容の 4 ツロフラスコに 129.9 g (0.3 モル) の $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、62.5 g (0.3 モル) の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ および 250 ml の EtOH を仕込んだ。フラスコには温度計、コンデンサおよびテフロン製スターラーが設置してある；混合物を透明な溶液が得られるまでかきませた。その後 1.5 時間還流した。

100 ml 容の滴下漏斗に 31.7 g (0.15 モル) の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ および 35 ml の脱イオン水を仕込んだ。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ が完全に溶解したらこの滴下漏斗をフラスコにつなぎ、溶液を 1 時間、室温にてかきませながら添加した。これをその後 3 時間還流した。

100ml容の滴下漏斗に18.6g(0.438モル)のHF(47%)および35mlのEtOHを仕込み、この滴下漏斗をフラスコにつなぎ、溶液を0.5時間、室温にてかきまぜながら添加した。

反応混合物はその後3時間、かきまぜ続けながら還流した。その後室温まで冷却した。乾燥法は以下の通りである：

50℃-24時間 → 110℃-5時間 → 450℃-5時間

実施例16

ゾルーゲル法を用いたガラスの合成

Solex. 4 : SiO_2 ・30.8モル% ; Al_2O_3 ・5.8モル% ; Gd_2O_3 ・5.8モル% ; CaO ・11.5モル% ; F・46.2モル%

1L容の4ツ口フラスコに56.3g(0.15モル)の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、67.7g(0.15モル)の $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、62.5gの $\text{Si}(\text{OEt})_4$ および250mlのEtOHを仕込んだ。

フラスコには温度計、コンデンサおよびテフロン製スターラーが設置してある；混合物を透明な溶液が得られるまでかきまぜた。その後1.5時間還流した。100ml容の滴下漏斗に35.4(0.15モル)の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および60mlの脱イオン水を仕込んだ。

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が完全に溶解したらこの滴下漏斗をフラスコにつなぎ、溶液を1時間、室温にてかきまぜながら添加した。これをその後3時間還流した。

100ml容の滴下漏斗に18.8g(0.1モル)の Na_2SiF_6 および60mlの脱イオン水を仕込み、この滴下漏斗をフラスコにつなぎ、溶液を0.5時間、室温にてかきまぜながら添加した。

反応混合物はその後3時間、かきまぜ続けながら還流した。その後室温まで冷却し、湿ったゲルをデカンテーションにより回収した。湿ったゲル

は脱イオン水 500 ml で 2 回洗浄し、乾燥した。乾燥法は以下の通りである：

50℃-24時間 → 110℃-5時間 → 150℃-12時間

実施例 17

ゾルーゲル法を用いたガラスの合成

Solex. 5 : SiO₂・30.0モル% ; Gd₂O₃・10.0モル% ; CaO・10.0モル% ; F・50.0モル%

1 L 容の 4 ツロフラスコに 225.6 g (0.5 モル) の Gd(NO₃)₃・6 H₂O、225 g (1.08 モル) の Si(OEt)₄ および 3 L の EtOH を仕込んだ。

フラスコには温度計、コンデンサおよびテフロン製スターラーが設置してある；混合物を透明な溶液が得られるまでかきまぜた。これをその後 2 時間還流した。

300 ml 容の滴下漏斗に 173 g (0.42 モル) の H₂SiF₆ (35 重量% 溶液) および 100 ml の EtOH を仕込んだ。

H₂SiF₆ が完全に均一となったらこの滴下漏斗をフラスコにつなぎ、溶液を 2 時間、室温にてかきまぜながら添加した。これをその後 1 時間還流した。300 ml 容の滴下漏斗に 118.1 g (0.5 モル) の Ca(NO₃)₂・4 H₂O および 200 ml の EtOH を仕込み、この滴下漏斗をフラスコにつなぎ、溶液を 1 時間、室温にてかきまぜながら添加した。

反応混合物はその後 3 時間、かきまぜ続けながら還流した。その後室温まで冷却した。乾燥法は以下の通りである：

50℃-24時間 → 110℃-5時間 → 450℃-5時間

実施例 18

プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの合成

適当なスターラー、温度計およびコンデンサをそなえた1 L容の3ツ口フラスコへ、60.0 gのG1ガラスと524 mlの脱イオン水を連続的にかきまぜながら懸濁溶液として仕込んだ。96.0 gのポリアクリル酸(PAA)(固形分40重量%程度、重合度約1100)および238 mlの脱イオン水を500 ml容のビーカーに仕込んだ。

G1ガラスが完全に分散された時にPAA溶液をフラスコへ1時間かけて添加した。

このビーカーを238 gの脱イオン水で洗浄し、この洗浄液をフラスコへ加えた。

反応混合物を48～52℃へ加熱した。この温度を3.5時間保持した。

ゲル化時間はおよそ1時間である。

この混合物(含水ゲル)を室温で一晩放置した。pHは5.5であった。

この含水ゲルを5日間、凍結乾燥機を用いて乾燥した。得られた乾燥ゲルをボールミルを用いて、平均粒径5.0 μmとなるよう粉碎した。

実施例 19

プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの合成

適当なスターラー、温度計およびコンデンサをそなえた1 L容の3ツ口フラスコへ、60.0 gのG2ガラスと524 mlの脱イオン水を連続的にかきまぜながら懸濁溶液として仕込んだ。96.0 gのポリアクリル酸(PAA)(固形分40重量%程度、重合度約1100)および238 mlの脱イオン水を500 ml容のビーカーに仕込んだ。

G2ガラスが完全に分散された時、PAA溶液をフラスコへ1時間かけて添加した。

このビーカーを238 gの脱イオン水で洗浄し、この洗浄液をフラスコへ加えた。

反応混合物を48～52℃へ加熱した。この温度を3.5時間保持した。ゲル化時間はおよそ1時間である。

この混合物（含水ゲル）を室温で一晩放置した。pHは5.0であった。

この含水ゲルは噴霧乾燥機を用いて115℃で乾燥した。得られた半乾燥ゲルはさらに1日間凍結乾燥機を用いて乾燥した。この乾燥ゲルの平均粒径は2.0 μmであったので、ボールミルによる処理は必要なかった。

実施例20

プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの合成

適当なスターラー、温度計およびコンデンサをそなえた1 L容の3ツ口フラスコへ、60.0 gのG10ガラスと524 mlの脱イオン水を連続的にかきまぜながら懸濁溶液として仕込んだ。

96.0 gのポリアクリル酸（PAA）（固形分40重量％程度、重合度約1100）および238 gの脱イオン水を500 ml容のビーカーに仕込んだ。

G10ガラスが完全に分散された時、PAA溶液をフラスコへ1時間かけて添加した。このビーカーを238 gの脱イオン水で洗浄し、この洗浄液をフラスコへ加えた。反応混合物を48～52℃へ加熱した。この温度を12時間保持した。

ゲル化時間はおよそ5時間である。

この混合物（含水ゲル）を室温で一晩放置した。pHは5.0であった。

この含水ゲルは冷凍庫で-10℃にて一晩凍結し、その後室温で融解させた。この操作により含水ゲルはケーキと濾液に分けられる。濾過の後、ケーキを凍結乾燥機を用いて2日間乾燥させた。得られた乾燥ゲルはポー

ルミルを用いて、平均粒径が $4.0\ \mu\text{m}$ となるように粉碎した。

実施例 2 1

プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの合成

適当なスターラー、温度計およびコンデンサをそなえた1 L容の3ツ口フラスコへ、96.0 gのポリアクリル酸(PAA)(固形分40重量%程度、重合度約1100)および238 gの脱イオン水を連続的に加えながら仕込んだ。60.0 gのSolex. 1ガラスと524 mlの脱イオン水を懸濁溶液として500 ml容のビーカーに仕込んだ。PAA溶液が完全に均一になった時、ガラス懸濁溶液をフラスコへ2時間かけて添加した。

反応混合物を $48\sim 52^{\circ}\text{C}$ へ加熱した。この温度を3時間保持した。

ゲル化時間はおおよそ2時間である。

この混合物(含水ゲル)を室温で一晩放置した。pHは5.0であった。

この含水ゲルは液体窒素を用い、1時間凍結し、その後室温で融解させた。この操作によってゲルはケーキと濾液に分離する。

濾過の後、ケーキを凍結乾燥機を用いて21日間乾燥させた。得られた乾燥ゲルはジェットミルを用いて、平均粒径が $2.5\ \mu\text{m}$ となるように粉碎した。

実施例 2 2

プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの合成

温度計およびトルク計をそなえた500 ml容の混練機へ、96.0 gのコポリマー(固形分約50重量%、アクリル酸モノマー70モル%およびイタコン酸モノマー30モル%を含有するコモノマー、重合度約1000)を仕込んだ。

192.0 gのSolex. 4ガラスと100 mlの脱イオン水を懸濁溶液として500 ml容のビーカーに仕込んだ。このガラス懸濁溶液を混練機へ

10分間かけて添加した。

反応混合物を5～7℃へ冷却した。連続して反応及びグラインドを続けながらこの温度を2時間保持した。

ゲル化時間はおおよそ30分であった。

この混合物を室温で一晩放置した。得られた混合物を振動ミルを用いてグラインドし、平均粒径3 μm とした。

グラインドの後、粉末を2日間凍結乾燥機を用いて乾燥させた。平均粒径はおおよそ2.8 μm であった。

実施例23～29

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーを含有するワンパック光硬化性セメント3種類をジー（メタクリロキシエチル）イソホロンジウレタン（IPDI-HEMA）、トリエチレングリコールジメタクリレート（TEGDMA）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2-HEMA）、4-アクリロキシエチルトリメリット酸（4-AET）、カンファーキノン（CQ）、1,3,5-トリメチルバルビツール酸（TMBA）、2,2-ビス4-（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ）フェニルプロパン、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートおよび表3に挙げた組成のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーから調製した。プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの形成に用いたガラスはG2である。

得られたセメントの象牙質に対する剪断接着強さを、新鮮抜去したウシの切歯を用いて測定した。ウシの歯はエポキシ樹脂内に包埋し、耐水研磨紙を用いて600グリットへ象牙質を平滑に研磨した。象牙質の研磨表面をインパーバボンドデンティンプライマー（Imperva Bond Dentin Primer；（株）松風）で60秒間こするようにして処理した。この歯を乾燥した後、

内径 4 mm 高さ 2 mm の分離可能なプラスチック型をこの象牙質表面へ固定した。表 3 に示したワンパック光硬化性セメントをこの型内へ充填し、可視光をこの表面へ 60 秒間照射した（松風デイトランプ II ; (株) 松風）。型を除いた後、得られた試験片を 37℃ の水中に 24 時間浸漬した。剪断接着強さは島津製作所製オートグラフ AG-5000B を用い、クロスヘッドスピード 1 mm/min. にて測定した。

このセメントの金合金に対する剪断接着強さもまた測定した。使用した金合金は鑄造用金合金タイプ 4（スーパー・ゴールド・タイプ 4 ; (株) 松風）である。この金合金試験片はおよそ幅 8.0 mm × 長さ 8.0 mm に鑄造されており、エポキシ樹脂中へ包埋されている。各試験片の片側は 600 グリットに研磨され、50 ミクロングリットの酸化アルミニウムでサンドブラストされたものである。サンドブラスト処理はハイブラスター（HI-Blaster; (株) 松風）を用いて行った。すべての試験片は超音波洗浄機で蒸留水中で 5 分間洗浄した。

インパーバボンドデンティンプライマー溶液を準備した表面へ小さなブラシで塗布し、試験片をエア乾燥した。プラスチック製の型（内径：4 mm、高さ 2 mm）を金合金の表面に固定した。表 3 に示した光硬化性セメントを型内に充填し、1 分間の可視光線照射により硬化させた。こうして得られた試験片は 37℃ の水中に 1 日間浸漬したのち、セメントの金合金に対する剪断接着強さをクロスヘッドスピード 1 mm/min. にて測定した。

圧縮強さおよび圧縮比例限界強度を測定した。表 3 に挙げられた光硬化性セメントをプラスチック型（内径：4 mm、高さ：4 mm）内へ充填し、その上（1 分間）および底（1 分間）表面にそれぞれ可視光線を照射した。得られた試験体は 37℃ の水中に 1 日間浸漬し、その後圧縮強さおよびそ

の比例限界強度をクロスヘッドスピード1mm/min.にて測定した。
硬化の深さもまた、上記と同じ照射条件で測定した。結果を表3に示す。

表3
プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有する光硬化性セメントの物理的性質

フィラー番号	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
フィラー含量 (重量%)	33.0	50.0	67.0	67.0	75.0	75.0	80.0
樹脂含量 (重量%)	67.0	50.0	33.0	33.0	25.0	25.0	20.0
樹脂組成の比率(重量%)							
Bis-GMA	—	—	—	45.0	38.0	38.0	50.0
IPDI-HEMA	50.0	50.0	50.0	—	—	—	—
TEGDMA	38.0	38.0	38.0	43.0	47.0	47.0	35.0
2-HEMA	5.0	5.0	5.0	10.0	8.0	—	—
2-HPMA	—	—	—	—	—	8.0	7.8
4-AET	5.0	5.0	5.0	—	5.0	5.0	5.0
CQ	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8
TMBA	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4
圧縮強さ (MPa)	301.1	315.7	330.3	288.5	293.2	287.6	355.7
比例限界 (MPa)	184.2	187.3	193.2	160.7	161.1	163.1	193.2
剪断接着強さ:対象牙質	12.9	10.4	11.8	7.5	11.3	11.7	12.0
(MPa) :対合金	5.0	10.9	7.8	4.3	7.5	6.9	8.1

記:

1. Bis-GMA:2,2-ビス4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニルプロパン
2. IPDI-HEMA:ジ-(メタクリロキシエチル)イソホロンジウレタン、3. TEGDMA:トリエチレングリコー
ルジメタクリレート、4. 2-HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート、5. 2-HPMA:2-ヒドロキシプロ
ピルメタクリレート、6. 4-AET:4-アクリロキシエチルトリメリット酸、7. CQ:d1-カンファーキノン、8.
TMBA:1,3,5-トリメチルベンゾイル酸

実施例 30

実施例 18 と同一の方法で平均粒径 $5.0 \mu\text{m}$ の乾燥ゲルを得た。粉碎したゲルを粒子サイズ $5.0 \mu\text{m}$ のフッ化ナトリウムと適当なミキサー内で混合した。

実施例 31 ~ 42

実施例 19 のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを用いて表 4 および 5 に示す組成のワンパック光硬化性セメントを作製した。各セメントのウシ象牙質および金合金に対する剪断接着強さを上述の方法にて測定した。結果を表 4 および表 5 に示す。

表4 プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含むワンパック光硬化性セメントの接着性

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37
プレフォームドグラスアイオノマーフィラー(重量%)	50	50	50	50	50	50	50
樹脂(重量%)	50	50	50	50	50	50	50
樹脂組成の比率(重量%)							
1. コポリマー類/ オリゴマー類	50%BIS-GMA	25%IPDI-HEMA 25% BIS-GMA	70%IPDI-HPMA	60%IPDI-HPMA	60%IPDI-HHMA	60%IPDI-HHMA	60%IPDI-HHMA
2. 希釈剤	38% TEGDMA	38% TEGDMA	18% TEGDMA	28% TEGDMA	28% TEGDMA	30% TEGDMA	28% TEGDMA
3. 親水性構造物	5% 2-HEMA	5% 2-HEMA	5% 2-HEMA	5% 2-HEMA	5% 2-HEMA	7.5% 2-HEMA	8% 2-HEMA
4. 接着促進剤	5% 4-AET	5% 4-AET	5% 4-AETA	5% 7-ILP-P	5% 4-MIT	0.5% PMDM	1% NPG-GMA
5. 光硬化触媒	0.7% CQ	0.7% CQ	0.5% CQ	0.5% CQ	0.5% CQ	0.5% CQ	0.5% CQ
	1.3% TMBA	1.3% TMBA	1.5% DBTDL	1.4% TMBA	1.5% TMBA	1.5% TMBA	1.5% TMBA
				0.1% BBA			
剪断接着強さ							
対象牙質(MPa)	9.8	11.1	6.9	12.9	9.6	8.6	8.8
対金合金(MPa)	3.3	8.9	4.8	4.0	6.1	—	—

記

1. 実施例19のプレフォームドグラスアイオノマーフィラー含有量:50%、2. BIS-GMA:2,2-ビス-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニルプロパン、3. IPDI-HEMA:ジ-(メタクリロキシエチル)イソホロンジウレタン、4. IPDI-HPMA:ジ-(メタクリロキシペンチル)イソホロンジウレタン、5. IPDI-HHMA:ジ-(メタクリロキシヘキシル)イソホロンジウレタン、6. PMDM:ピロメリット酸無水物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの付加物、7. 4-AET:4-アクリロキシエチルトリメリット酸、8. 4-AETA:4-アクリロキシエチルトリメリット酸無水物、9. 4-MIT:4-メタクリロキシヘキシルトリメリット酸、10. フェニル-P:(2-メタクリロキシエチルフェニル)ホスホリット酸、11. NPG-GMA:N-フェニルグリシン-グリンジルメタクリレート、12. DBTDL:ジブチル錫ジラウレート、13. BBA:5-ブチルバルビツール酸、14. CQ:d,l-カンファーキノン、15. 2-HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート、16. TEGDMA:トリエチレングリコールジメタクリレート、17. TMBA:1,3,5-トリメチルバルビツール酸、18.

剪断接着強さ: 実施例23~35と同じ方法

表5 プレフォームドグラスアイオノマーファイラーを含有するワンパック光硬化性セメントの例

	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42
プレフォームドグラスアイオノマーファイラー(重量%)	50	50	20	60	40
樹脂(重量%)	50	50	80	40	60
樹脂組成の比率(重量%)					
4-AET	5	5	5	5	8.5
TMHDI-HEMA	55	55	52	52	40
TEGDMA	30	30	35	35	40
2-HEMA	5	3.5	3	3	10
MTMSi	3	3	3	3	-
CQ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DMAEM	0.75	1.5	1.5	1.5	0.9
TMBA	-	1.5	-	-	-
DBTDL	0.75	-	-	-	-
CEBA	-	-	-	-	0.1
剪断接着強さ(MPa)					
対象牙質	10.2	7.3	9.6	7.5	11.7

記

- 1. TMHDI-HEMA:ジ-(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン
- 2. MTMSi:ガンマ-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン
- 3. DMAEM:N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート
- 4. TMBA:1,3,5-トリメチルバルビツール酸
- 5. DBTDL:ジブチル錫ジラウレート
- 6. CEBA:1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸

実施例 43～46

本発明のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有するワンパック光硬化性セメント4種を、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートのモル比1:2の付加物(50重量部)、トリエチレングリコールジメタクリレート(30重量部)、エチレングリコールジメタクリレート(5重量部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(10重量部)、ガンマーメタクリロキシエチルトリメトキシシラン(3重量部)、4-アクリロキシエチルトリメリット酸(5重量部)、カンファーキノン(0.8重量部)、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(0.5重量部)、ジ-n-オクチル錫ラウレート(0.1重量部)およびプレフォームドグラスアイオノマーフィラー(フィラー:5～30重量%樹脂マトリックス溶液中)を、表6に挙げた配合比にて混合して調製した。使用したプレフォームドグラスアイオノマーフィラーは実施例19のものである。

得られた光硬化性セメントの象牙質に対する剪断接着強さを、新鮮抜去したウシの切歯を用いて測定した。ウシの歯はエポキシ樹脂内に包埋し、耐水研磨紙を用いて600グリットへ象牙質を平滑に研磨した。象牙質の研磨表面をインパーバボンドデンティンプライマー((株)松風)で60秒間こするようにして処理した。この歯を乾燥した後、表6に示したワンパック光硬化性セメントをウシ象牙質表面へ塗布し、その後可視光線をこの表面へ60秒間照射した(松風デイトランプII;(株)松風)。内径4mm、高さ2mmの分離可能プラスチック製の型をこのウシ象牙質表面へ固定した。光硬化型コンポジットレジン(松風ライトフィルA:(株)松風)をこのプラスチック型内へ充填し、表面上へ可視光線を30秒間照射した(松風デイトランプII;(株)松風)。型を除いた後、得られた試験体を3

7℃の水中に24時間浸漬し、剪断接着強さを島津製作所製オートグラフAG-5000Bを用い、クロスヘッドスピード1mm/分にて測定した。結果を表6示す。

表6

プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有するワンパック光硬化性セメントの接着性

	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46
フィラー含有量(重量%)	5	10	20	30
樹脂含有量(重量%)	95	90	80	70
剪断接着強さ(MPa)	12.4	13.2	14.5	15.6

実施例47、48、比較例1、2

表7に示す組成および配合量にて実施例47、47、比較例1、2の歯科用セメントを調製し、フッ素イオンリリースおよび崩壊率の試験を行った。

表7-1 各サンプルの組成及びフッ素(源)含有量

	ガラスの仕込量 [wt%]	ポリアルケン酸 の仕込量 [wt%]	セメント中の ファイラー充填量 [wt%]	レジン組成 [wt%]	セメント中の レジン含有量 [wt%]	セメント中の フッ素含有量 [wt%]
実施例 4 7	実施例 2 [G2] 37.2	PAA 29.8	67	IPDI-HEMA 50 TEGDMA 38 2-HEMA 5 4-AET 5 CQ 0.7 TMBA 1.3	33	7.63
実施例 4 8	実施例 2 [G2] 22.2	PAA 17.8	40	TMIDI-HEMA 40 TEGDMA 40 2-HEMA 10 4-AET 8.5 CQ 0.5 DMAEM 0.9 CEBA 0.1	60	4.56
比較例 1	実施例 2 [G2] 67	—	67	IPDI-HEMA 50 TEGDMA 38 2-HEMA 5 4-AET 5 CQ 0.7 TMBA 1.3	33	13.7
比較例 2	実施例 2 [G2] 67	PAA 40wt%溶液 33	—	—	—	13.7

試験体の作製

実施例 47, 48 及び比較例 1 : 組成物を金型に充填し、光照射し、すぐに $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 90 ~ 100 % の条件下で 10 分間保存した後、金型から取り出した。

比較例 2 : 粉液比 2 : 1 で通法により練和し、金型に充填し、2 分 30 秒間上記と同じ条件下で保存した後試験体を取り出した。

フッ素イオンリリース測定試験

試験体の大きさを 4 mm ϕ 、厚さ 1 mm とした。この試験体 10 個を 35 ml のイオン交換水中に浸漬し $37 \pm 1^\circ\text{C}$ で保存した。規定時間が過ぎたら試験体を取り出し、イオン電極を用いてフッ素イオン濃度を測定した。試験体は新しいイオン交換水 35 ml に再度浸漬し、次の規定時間が来たら同様にフッ素イオン濃度を測定し、さらに、試験体を新しいイオン交換水に浸漬した。測定したフッ素イオン濃度から試験体に含有されるフッ素源 1 g 当たりのフッ素イオンリリース量を求め、それぞれを加算してトータルのフッ素イオンリリース量を求めた。規定時間は 1 日後、4 日後、1 週間後、2 週間後、1 カ月後とした。結果を表 7-2 および第 1 図に示す。

崩壊率試験

試験体の大きさは 16 mm ϕ 、厚さ 1 mm とした。型から取り出した後すぐに、適当な容器に入れたイオン交換水中に懸垂し、 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ で保存した。規定時間放置後、試験体を取り出し、イオン交換水を蒸発させ、残存固形分を求め、もとの試験体の質量から崩壊率を求めた。浸漬規定時間は 1 日、1 週間、1 カ月とし各々別に試験を行った。結果を表 7-2 および第 2 図に示す。

表7-2 各サンプルのフッ素イオンリリース量及び崩壊率

	セメントの単位フッ素源あたりのフッ素徐放量 [$\mu\text{g/g}$]						セメントの崩壊率 [%]		
	1日後	4日後	7日後	14日後	30日後		1日後	7日後	30日後
実施例 47	2490	5110	6970	8930	10350		0.027	0.114	0.135
実施例 48	1210	2210	3180	4850	6340		0.026	0.078	0.096
比較例 1	88	168	263	328	365		0.025	0.056	0.071
比較例 2	1740	3460	4390	5870	7910		0.430	0.900	1.120

実施例 4 7（実施例 2 5 の樹脂組成を用いた）

比較例 1 と同一組成ガラスを使用していながらプレフォームドグラスアイオノマーフィラーとなっているためにフッ素イオンリリース量が大変多いことがわかる。かつ崩壊率は比較的低いことがわかる。

実施例 4 8（実施例 4 2 の樹脂組成を用いた）

レジンが多いのでフッ素イオンリリース量が少ないことが予測されるがプレフォームドグラスアイオノマーフィラーとなっているため比較例 1 と比べれば多い。フッ素を多量に含むがただのガラス粉を入れただけのものとは全く違うのが良く解る。レジン量が多い為崩壊率も低い。

比較例 1

実施例 2（G 2）のガラスを粉砕してフィラーとして使用した。組成は実施例 2 5（実施例 1 9 のプレフォームドグラスアイオノマーフィラー：レジン＝2：1）のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーの代わりに同一粒度の実施例 2（G 2）ガラスをフィラーとして使用した。フッ素を多量に含有するのにフッ素イオンリリースは全くと言っていいほどなかった。崩壊率は低かった。

比較例 2

実施例 2（G 2）ガラス粉を市販グラスアイオノマーセメントと同様にセメント液（主成分ポリアクリル酸水溶液）で練和した。

フッ素イオンリリースはかなり多いが、崩壊率が極端に高く不安定と言える。

実施例 4 9

接着性光硬化型フィッシャーシーラントの作製

4 種のワンパック接着性光硬化型フィッシャーシーラントをニーダーを用いて調製した。調合組成は表 8 のとおりである。プレフォームドグラス

アイオノマーフィラーは実施例 18 で得られたものである。

接着性光硬化型フィッシャーシーラントのエナメル質に対する引張接着強度を新鮮抜去した牛の切歯を用いて測定した。牛歯は耐水研磨紙を用いてエナメル質を 600 グリットへ平滑に研磨した。エナメル質の研磨面を乾燥後、内径 4 mm、高さ 2 mm の分離可能プラスチック型を牛歯エナメル質表面へ固定した。

ワンパック接着性光硬化型フィッシャーシーラントをプラスチック型内へ充填し、可視光線（松風デイトランプ II ; (株)松風）を 10 秒間照射して硬化させた。型を除いた後、直径 6 mm のステンレス鋼の棒を硬化したフィッシャーシーラントへインパーバデュアル ((株)松風) を用いて固定した。得られた試験体を 37℃ の水中に 24 時間浸漬し、その後島津製作所製オートグラフ AG-5000B を用いて引張接着強度を測定した。クロスヘッドスピードは 1 mm/分とした。

フッ素イオンリリースも測定した。測定方法は前記のとおりである。結果を以下に示す。実施例 49～51 においてフッ素イオンリリース量はフッ素源 1 g 当たりの量を示す。

表8 プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含んだ接着性光硬化
型フィッシャーシーラントの組成

実施例 No.	単位wt%			
	49-1	49-2	49-3	49-4
Bis-GMA	20.0	19.7	18.7	18.4
EGDMA	22.3	22.0	20.8	20.5
2-HEMA	22.0	21.7	20.5	20.2
4-AET	10.0	9.9	9.3	9.2
CQ	0.2	0.3	0.2	0.3
DNOTLA	0.5	1.5	0.5	1.5
実施例18フィラー	25.0	25.0	30.0	30.0

表9 プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含んだ接着性光硬化
型フィッシャーシーラントの接着およびフッ素イオンリリース特性

実施例 No.	49-1	49-2	49-3	49-4
引張接着強度 (MPa)	10.5	10.9	11.0	13.7
フッ素イオン ($\mu\text{g/g}$)	2850	3264	2750	2600
リリース 24時間後				

記

Bis-GMA	: 2,2-ビス-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニルプロパン
EGDMA	: エチレングリコールジメタクリレート
2-HEMA	: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
4-AET	: 4-アクリロキシエチルトリメリット酸
CQ	: カソファーキノ
DNOTLA	: n-ジオクチル錫ラウレート

実施例 50

ワンパック接着性光硬化型セメントの作製

4種のワンパック接着性光硬化型セメントをニーダーを用いて調製した。調合組成は表10のとおりである。プレフォームドガラスアイオノマーフィラーは実施例20で得られたものを用いた。

接着性光硬化型セメントのエナメル質および象牙質に対する引張接着強度は新鮮抜去した牛の切歯を用いて測定した。牛歯は耐水研磨紙を用いてエナメル質および象牙質を600グリットへ平滑に研磨した。エナメル質および象牙質の研磨面を乾燥後、内径4mm、高さ2mmの分離可能プラスチック型を牛のエナメル質および象牙質表面へ固定した。

ワンパック接着性光硬化型セメントをプラスチック型内へ充填し、そして可視光線（松風デイトランプII；（株）松風）を10秒間照射して硬化させた。型を除いた後、直径6mmのステンレス鋼の棒を硬化したセメントヘインパーバデュアル（（株）松風）を用いて固定した。得られた試験体は37℃の水中に24時間浸漬した後、島津製作所製オートグラフAG-5000Bを用いて引張接着強度を測定した。クロスヘッドスピードは1mm/分とした。フッ素イオンリリースも測定した。測定方法は前記のとおりである。結果を以下に示す。

表10 プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含んだ接着性光硬化型セメントの組成

実施例 No.	単位wt%			
	50-1	50-2	50-3	50-4
Bis-GMA	16.7	16.7	10.0	10.0
EGDMA	12.0	3.1	9.3	3.3
2-HEMA	5.5	10.0	20.0	24.0
4-AET	0.6	5.0	10.0	12.0
CQ	0.1	0.1	0.1	0.1
DNOTLA	0.6	0.6	0.6	1.6
実施例20フィラー	64.5	64.5	50.0	50.0

表11 プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含んだ接着性光硬化型セメントの接着およびフッ素イオンリリース特性

実施例 No.	50-1	50-2	50-3	50-4
引張接着強度 (MPa)				
対エナメル質	0.1	4.3	5.5	5.7
対象牙質	0.2	4.4	4.8	4.7
フッ素イオン ($\mu\text{g/g}$)	736	815	1017	946
リリース 24時間後				

記

Bis-GMA	: 2,2-ビス-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニルプロパン
EGDMA	: エチレングリコールジメタクリレート
2-HEMA	: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
4-AET	: 4-アクリロキシエチルトリメリット酸
CQ	: カンファーキノ
DNOTLA	: n-ジオクチル錫ラウレート

実施例 5 1

ワンパック接着性光硬化型ボンディングエージェントの作製

4種のワンパック接着性光硬化型ボンディングエージェントをニーダーを用いて調製した。調合組成は表12のとおりである。プレフォームドグラスアイオノマーフィラーは実施例21にて得たものを用いた。

接着性光硬化型ボンディングエージェントのエナメル質および象牙質に対する引張接着強度は新鮮抜去した牛の切歯を用いて測定した。牛歯は耐水研磨紙を用いてエナメル質および象牙質を600グリットへ平滑に研磨した。エナメル質および象牙質の研磨面を乾燥後、牛歯エナメル質および象牙質の表面へワンパック接着性光硬化型ボンディングエージェントを塗布し、可視光線（松風デイトランプII；（株）松風）を10秒間照射して硬化させた。その後内径4mm、高さ2mmの分離可能プラスチック型を牛歯エナメル質および象牙質表面へ固定した。その後、光硬化型コンポジットレジン（松風ライトフィルA；（株）松風）をプラスチック型へ充填し可視光線（松風デイトランプII；（株）松風）で15秒間で硬化させた。型を除いた後、直径6mmのステンレス鋼の棒を硬化したライトフィルAヘインパーバデュアル（（株）松風）を用いて固定した。得られた試験体は37℃の水中に24時間浸漬した後、島津製作所製オートグラフAG-5000Bを用いて引張接着強度を測定した。クロスヘッドスピードは1mm/分とした。

フッ素イオンリリースも測定した。測定方法は前記のとおりである。結果を以下に示す。

表12 プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含んだ接着性光硬化型ボンディングエージェントの組成

実施例 No.	単位wt%			
	51-1	51-2	51-3	51-4
Bis-GMA	40.3	27.3	24.3	19.3
EGDMA	40.0	40.0	30.0	15.0
2-HEMA	10.0	15.0	20.0	30.0
4-AET	4.0	7.0	10.0	15.0
CQ	0.2	0.2	0.2	0.2
DNOTLA	0.5	0.5	0.5	0.5
実施例21フィラー	5.0	10.0	15.0	20.0

表13 プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含んだ接着性光硬化型ボンディングエージェントの接着およびフッ素イオンリリース特性

実施例 No.	51-1	51-2	51-3	51-4
引張接着強度 (MPa)				
対エナメル質	8.0	9.3	10.9	10.7
対象牙質	7.2	9.0	9.7	10.2
フッ素イオン (ug/g)	2658	2400	2500	2400
リリース 24時間後				

記

Bis-GMA	:2,2-ビス-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニルプロパン
EGDMA	:エチレングリコールジメタクリレート
2-HEMA	:2-ヒドロキシエチルメタクリレート
4-AET	:4-アクリロキシエチルトリメリット酸
CQ	:カンファーキノ
DNOTLA	:n-ジオクチル錫ラウレート

実施例 5 2

実施例 2 0 で得たプレフォームドグラスアイオノマーフィラーをイオン交換水 5 0 g 中に分散して 0. 0 0 0 2 ~ 2. 0 g の当該フィラーからリリースされるフッ素イオン濃度をイオン電極によって測定したところ次表の結果を得た。また比較としてフッ化ナトリウムについてもフッ素イオン濃度を測定した。

表 1 4

	本発明フィラー(g)	NaF (g)	フッ素イオン濃度(ppm)
実施例 5 2 - 1	2. 0	—	39. 2
実施例 5 2 - 2	0. 2	—	13. 1
実施例 5 2 - 3	0. 02	—	3. 1
実施例 5 2 - 4	0. 002	—	0. 6
実施例 5 2 - 5	0. 0002	—	0. 2
比較例 3 - 1	—	2. 0	15300
比較例 3 - 2	—	0. 2	1720
比較例 3 - 3	—	0. 02	179
比較例 3 - 4	—	0. 002	18

(注) 各フィラーはイオン交換水 5 0 g 中に分散した。

上表の結果から明らかなように、本発明フィラー濃度が 1 / 1 0、1 / 1 0 0 になった場合でもフッ素イオン濃度はそれぞれ 1 / 3、1 / 1 0 を示し、フッ素イオンは消費されても補給されている。いわば、平衡状態にあるといえる。これに対し比較例 3 - 1 ~ 4 ではその傾向は認められなかった。

また、フッ素イオンがリリース開始されるまでの時間はきわめて速く、さらに一度フッ素をリリースさせたフィラーを乾燥させて再度新たに水中に分散させてフッ素イオン濃度を測定したところほぼ同等の値を示した。

以上のことから本発明フィラーはフッ素のリリースにおいて配位子交換が主体であり、水の存在下で安定したフッ素イオン徐放性を示し、かつ溶解や崩壊がほとんどないことが明らかとなった。これに対しフッ素化合物溶出性の比較例3-1～4ではこのような傾向は認められなかった。

実施例53

実施例6のガラスを用い、8種類のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを作製し、その物性およびフッ素イオンリリース能を調べた。

プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの作製方法は以下の通りである。

実施例53-1～53-3：実施例18と同様の方法で反応させ、真空凍結乾燥した。

実施例53-4：ニーダーで低温下で混合、反応させた後、真空凍結乾燥した。

実施例53-5：オートクレイブにて、窒素雰囲気下、3 kgf/cm²で反応後、凍結乾燥した。

実施例53-6～53-10：少量ずつ練板上またはポリビーカー中で手で練和したのち真空凍結乾燥した。（実施例53-6は市販のグラスアイオノマーセメントの粉液比とほぼ同一である）

フッ素イオンリリース能測定

フィラー2 gを50 gのイオン交換水に分散させ、1時間攪拌した後30 mlを採取した。4000 rpmで30分間遠心沈降し、必要に応じて0.1 μmのメンブレンフィルターで濾過した上清24 mlを検液として用いた。得られた検液に3 mlのバッファ液をイオン強度調整剤として添加し、イオン電極で測定した。予め作製しておいた検量線よりフッ素イオン濃度を求め、これをフッ素イオンリリース能とした。なお、測定は23

℃で行い、イオン交換水、バッファ液もこの濃度で保存した。結果を表15に示す。フッ素イオンリリース量は試料1 g当たりのフッ素イオンリリース能を示す。

表15の結果より明らかなごとく、過剰の水の存在によりフッ素イオンリリース能が付与されたことがわかる。また、細孔容積は含フッ素ガラス、ポリアルケン酸および水の配合比により大きく変化させることができるため、目的に応じてコントロールすることができる。

表 15 プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの物性

	実施例53-1	実施例53-2	実施例53-3	実施例53-4	実施例53-5	実施例53-6	実施例53-7	実施例53-8	実施例53-9	実施例53-10	比較例 4
フィラーの組成											
実施例6のガラス	60g	60g	60g	60g	60g	2g	2g	2g	2g	2g	2g
40%ポリアクリル酸水溶液	150g	150g	150g	120g*	150g	1g	0.2g*	0.02g*	0.001g*	40g*	0g
イオン交換水	1110g	750g	270g	0g	2310g	0g	0.2g	0.2g	0.2g	0g	0g
ガラス:ポリアクリル酸:水	1:1:10	1:1:7	1:1:3	1:1:1	1:1:20	4:0.8	1:0.1	1:0.01	1:0.0005	1:10:10	2:0:0
(重量比)						:1.2	:0.15	:0.11	:0.1		
フィラーの物性											
フッ素イオンリ-ス(μg/g)	1100	1100	940	870	1050	690	560	340	210	500	130
かさ密度(ml/g)	3.0	3.0	2.9	2.8	5.5	1.9	1.4	1.1	1.0	1.5	1.0
細孔容積(BET法) (ml/g)	0.25	0.24	0.23	0.14	1.20	0.04	0.02	0**	0**	0.04	0

*: 50%ポリアクリル酸水溶液

** : 全く0にはならない (≒0)

実施例 5 4

プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの表面処理

実施例 1 9 のフィラー	1 6 5 部
γ-メタクリロキシプロピルトリメチルシラン	1 5 部
エチルアルコール	1 0 部

実施例 1 9 で得たフィラーに上記シラン処理剤のアルコール溶液をスプレーしながら攪拌混合し、窒素加圧 5 k g f / c m ²、8 5 ° C で 1 時間処理し、4 0 ° C で 1 2 時間真空乾燥した。

得られたシラン処理、および未処理のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを実施例 5 1 の接着性光硬化型ボンディングエージェントに 1 0 重量%添加して、その接着特性を測定した。結果を表 1 6 に示す。

表 1 6

引張強度(MPa)	対エナメル質	対象牙質
シラン処理	1 1 . 0	1 0 . 0
未処理	9 . 5	9 . 0

実施例 5 5

実施例 2 0 で得たプレフォームドグラスアイオノマーフィラーをシラン処理したフィラー A (5 5 重量部)、シラン処理シリカ (2 5 重量部)、シラン処理硫酸バリウム (2 0 重量部)、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸 (C E B A) (1 . 0 重量部) および N, N-ジ (ヒドロキシエチル) - p- トルイジン (N, N- D E P T) (0 . 5 重量部) を混合して粉剤を調製した。

ジ- (メタクリロキシエチル) トリメチルヘキサメチレンジウレタン (T

MHDI-HEMA) (50重量部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (2-HEMA) (35重量部)、トリメチルヘキサメチレンジメタクリレート (TEGDMA) (10重量部)、4-アクリロキシエチルトリメリット酸 (4-AET) (5重量部)、ベンゾイルパーオキシド (BPO) (0.3重量部) およびブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) (0.08重量部) を混合して液剤を調製した。

なお、当該フィラーのシラン処理方法として、フィラー100重量部に対しガンマーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (7重量部) およびエチルアルコール (20重量部) を混合し、窒素加圧 5 kgf/cm^2 、 85°C 、1時間カップリング反応させた後、溶媒を減圧留去し、減圧乾燥してフィラーAを得た。シリカおよび硫酸バリウムのシラン処理は通法の酢酸法にて行った。すなわち上記と同一のシランカップリング剤 (フィラー100重量部に対し3重量部) を用い、カップリング反応は $130^\circ\text{C}/30$ 分で行った。

調製した粉剤と液剤を粉液比3.0/1.0で練和すると、3.0分で硬化した。また、圧縮強度は 1783 kgf/cm^2 を示し、Ni-Cr合金同士の引張接着強さは 382 kgf/cm^2 を示した。さらに、硬化物からのフッ素イオン徐放濃度は $94 \mu\text{g/g}$ を示した。フィラーAを同量のシラン処理シリカに置換した場合の硬化物からのフッ素イオン徐放濃度は $1 \mu\text{g/g}$ 以下であった。さらに、上記の液剤にカンファーキノン (CQ) (0.8重量部) を添加して調製して、上記のように粉剤と練和した後グリップライトII ((株)松風) にて30秒間可視光線照射した硬化物からのフッ素イオン徐放濃度は $77 \mu\text{g/g}$ を示した。

以上の結果から、本発明フィラーを含有する化学重合およびデュアルキュアのコンポジットレジン、支台構造材または歯科接着性レジンセメントな

どの歯科用組成物においてもフッ素イオン徐放効果を付与し得ることが認められた。

実施例 5 6

実施例 2 1 で得たプレフォームドグラスアイオノマーフィラーをシラン処理したフィラー B (5 5 重量部)、シラン処理コロイダルシリカ (5 重量部)、2, 2-ビス [4-ヒドロキシー-3-メタクリロキシプロポキシ) フェニル] プロパン (B I S-GMA) (2 0 重量部)、2-HEMA (1 5 重量部)、TEGDMA (5 重量部)、および N, N-DEPT (0. 4 重量部) を混合してペースト A を調製した。

実施例 2 1 で製造されたプレフォームドグラスアイオノマーフィラーをシラン処理したフィラー B (5 5 重量部)、シラン処理コロイダルシリカ (5 重量部)、2, 2-ビス [4-ヒドロキシー-3-メタクリロキシプロポキシ) フェニル] プロパン (B I S-GMA) (2 0 重量部)、2-HEMA (1 5 重量部)、TEGDMA (5 重量部)、4-AET (5 重量部)、CQ (0. 6 重量部) および BPO (0. 6 重量部) を混合してペースト B を調製した。

調製したペースト A と B を等量で練和すると、3. 5 分で硬化した。また、デイライトランプ II による光照射での光重合による硬化物の圧縮強度は 2106 kgf/cm^2 を示した。さらに、硬化物からのフッ素イオン徐放濃度は $114 \mu\text{g/g}$ を示した。フィラー B をシラン処理シリカに置換した場合の硬化物からのフッ素イオン徐放濃度は $1 \mu\text{g/g}$ 以下であった。

以上の結果から、本発明フィラーを含有するペースト & ペーストタイプのデュアルキュアのコンポジットレジン、フィッシャーシーラント、根面コーティング材または歯科接着性レジンセメントなどの歯科用組成物においてもフッ素イオン徐放効果を付与し得ることが認められた。

実施例 5 7

実施例 2 1 で得たプレフォームドグラスアイオノマーフィラーをシラン処理したフィラー B (50 重量部)、グラスアイオノマーセメント用ガラスフィラー (45 重量部)、シラン処理コロイダルシリカ (5 重量部)、ジ- (メタクリロキシエチル) トリメチルヘキサメチレンジウレタン (TMHDI-HEMA) (5 重量部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (2-HEMA) (40 重量部)、トリメチルヘキサメチレンジメタクリレート (TEGDMA) (1 重量部)、4-アクリロキシエチルトリメリット酸 (4-AET) (45 重量部)、ベンゾイルパーオキシド (BPO) (0.08 重量部)、カンファーキノン (CQ) (0.7 重量部) を混合してペースト D を調製した。

シラン処理シリカ (30 重量部)、シラン処理硫酸バリウム (8 重量部)、シラン処理溶融シリカ (6 重量部)、シラン処理コロイダルシリカ (1 重量部)、ポリアクリル酸 (50 重量部)、1, 3, 5-トリメチルバルビツール酸 (TMBA) (3 重量部)、N, N-ジ (ヒドロキシエチル)-p-トリルイジン (N, N-DEPT) (0.5 重量部) および蒸留水 (50 重量部) を混合してペースト E を調製した。

調製したペースト D と E を等量で練和すると、5.0 分で硬化した。また、デイライトランプ II による光照射での光重合による硬化物の圧縮強度は 644 kgf/cm^2 を示した。さらに、インパーバボンドデンティンプライマーで処理した牛歯象牙質に 58.7 kgf/cm^2 の剪断接着強さを示した。得られた硬化物からのフッ素イオン徐放濃度は $448 \mu\text{g/g}$ を示した。

以上の結果から、本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーは、ペーストおよびペーストタイプのセメント硬化反応+化学重合+光重合 (トライキュア) のフッ素イオン徐放効果を付与し

得るガラスアイオノマーセメント、コンポジットレジン、フィッシャーシーラント、支台築造材、歯科用裏層材、仮封材、根管充填材、根面コーティング材または歯科接着性レジンセメントなどの歯科用組成物に有用であることが認められる。

実施例 58

実施例 7 のガラス（G 7 ガラス）を用いて実施例 19 の方法により作製したプレフォームドガラスアイオノマーフィラーを、リン酸亜鉛セメントに含有させた。

用いたリン酸亜鉛セメントは、以下のセメント粉材 A とセメント液剤 A を混合して硬化させるものである。

セメント粉材 A 組成（重量％）

酸化亜鉛	87.5
酸化マグネシウム	10
次硝酸ビスマス	2.5

上記組成を混合し、約 1300℃焼成後、粉碎してセメント粉材 A とした。

セメント液剤 A 組成（重量％）

リン酸（85 重量％水溶液）	72.0
水酸化アルミニウム	9.0
イオン交換水	19.0

上記組成を混合、反応させたものをセメント液剤 A とした。

セメント粉材 A とセメント液剤 A およびプレフォームドガラスアイオノマーフィラーとを以下の比率で混合し、日本工業規格 T 6602 歯科用リン

酸亜鉛セメントの試験方法に基づいてセメントを練和し、比較例 2 と同一の方法にて試験体を作製した。得られたセメント硬化物のフッ素イオンリリースを実施例 4 7 に記載の方法にて調べた。比較例として、プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有しないリン酸亜鉛セメントのフッ素イオンリリースを調べた。結果を以下に示す。

	セメント粉材 A	プレフォームドグラス アイオノマーフィラー	セメント 液剤 A	フッ素イオンリリース* (24時間後)
実施例 5 8	1.26g	0.14g(10%)	0.8g	10 μ g/g
比較例 5	1.4g	0g	0.5g	0 μ g/g

*試験体 1 g 当たりのフッ素イオンリリース能を示す

実施例 5 9

実施例 7 のガラス (G 7 ガラス) を用いて実施例 1 9 の方法により作製したプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを、カルボキシレートセメントに含有させた。

用いたカルボキシレートセメントのは実施例 5 8 のセメント粉材 A と以下に示すセメント液剤 B とを混合して硬化させるものである。

セメント液剤 B 組成 (重量%)

アクリル酸 3-ブテン-1,2,3 トリカルボン酸	
共重合物 (分子量 15000、40% 水溶液)	93.8
酒石酸	1.2
イオン交換水	5.0

セメント粉材 A とセメント液剤 B およびプレフォームドグラスアイオノマーフィラーとを以下の比率で混合し、日本工業規格 T 6 6 0 6 歯科用ポリカルボキシレートセメントの試験方法に基づき試験体を作製した。得られたセメント硬化物の圧縮強度を求めた。また、比較例 2 と同一の方法に

より試験体を作製し、フッ素イオンリリースを実施例47に記載の方法にて調べた。比較例としてプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを含有しないカルボキシレートセメントの性質も調べた。結果を以下に示す。

	セメント 粉材A	プレフォームドグラス アイオノマーフィラー	セメント 液剤B	圧縮強度 (kgf/cm ²)	フッ素イオンリリース* (24時間後)
実施例59-1	1.9g	0.1g(5%)	1.0g	780	120 μ g/g
実施例59-2	1.8g	0.2g(10%)	1.0g	785	122 μ g/g
実施例59-3	1.7g	0.3g(15%)	1.0g	905	284 μ g/g
比較例6	2.0g	1.0g	1.0g	760	0g/g

*試験体1g当たりのフッ素イオンリリース能を示す

実施例60

実施例3のガラスを用い、実施例19のプレフォームドグラスアイオノマーフィラーの作製方法にて作製したフィラーを使用して歯磨剤、洗口剤を調製した。

実施例60-1 練歯磨

	重量%
プレフォームドグラスアイオノマーフィラー	20.0
無水ケイ酸	10.0
ソルビット液(60%)	50.0
ヒドロキシエチルセルロース	0.5
安息香酸ナトリウム	0.1
ラウリル硫酸ナトリウム	2.0
プロピレングリコール	3.0
サッカリンナトリウム	0.1
香料	1.2
精製水	残部
計	100.0

実施例 60-2 練歯磨

	重量%
プレフォームドグラスアイオノマーフィラー	25.0
第二リン酸カルシウム	30.0
無水ケイ酸	2.0
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.2
プロピレングリコール	3.0
ソルビット液 (60%)	25.0
ラウリル硫酸ナトリウム	1.0
パラオキシ安息香酸ナトリウム	0.05
サッカリンナトリウム	0.2
香料	1.0
精製水	残部
計	100.0

フッ素イオンリリース濃度 (単位 ppm)

	実施例 60-1	実施例 60-2	比較例 (市販フッ素 入り歯磨)
歯磨 2 g を 5 ml の水に分散 した時のフッ素イオン濃度	25	27	18
歯磨 2 g を 50 ml の水に分散 した時のフッ素イオン濃度	10	12	2

上記のごとくプレフォームドグラスアイオノマーフィラーを使用することにより、口腔内の水分量であまり影響をうけない特徴がある。

実施例 60-3 洗口剤

	重量%
プレフォームドグラスアイオノマーフィラー	95.5
ラウリル硫酸ナトリウム	4.0
サッカリンナトリウム	0.25
香料	0.25
計	100.0

上記組成を調合、混合後ティーバッグに2gをつめた。

使用時水100mlに約5分間浸け、得られた液を洗口液とした。

得られた洗口液のフッ素イオン濃度は10ppmであった。

実施例 60-4 洗口液

	重量%
プレフォームドグラスアイオノマーフィラー	2.0
グリセリン	15.0
エタノール	5.0
香料	0.3
安息香酸ナトリウム	0.05
ラウリル硫酸ナトリウム	0.1
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	0.2
精製水	残部
計	100.0

上記組成を調合、混合後ティーバッグに2gをつめた。

使用時に水100mlに約5分間浸け、得られた液を洗口液とした。

得られた洗口液のフッ素イオン濃度は20ppmであった。

産業上の利用分野

本発明のフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラー

ーは、上述のごとく歯科用セメント、歯科用コンポジットレジン、ボンディング剤、歯面処理剤、歯面処理用プライマー、ボンディングプライマー、歯科接着性レジンセメント、フィッシャーシーラント、歯科矯正用接着剤、歯面および根面用コーティング材、歯科用支台築造材、歯科用裏層剤、仮封剤、根間充填剤、覆卓剤、歯磨剤、洗口剤等、これらに限定されないさまざまな歯科用組成物に添加し、本発明の歯科用組成物を得ることができる。また、フッ素イオン徐放性を有することから、フッ素イオンを取り込む生体硬組織、特に歯や骨に有用であり、歯科のみならず外科、整形外科、形成外科の分野等においても利用することができる。

また、上述のごとく、本発明の歯科用組成物はかならずしもワンペーストタイプである必要はなく、ワンペーストタイプ、ツウペーストタイプ、スリーペーストタイプ、ペースト／液タイプ、粉／液タイプ、1液タイプ等であってよい。

請 求 の 範 囲

1. ポリアルケン酸と含フッ素ガラスとの粉末状反応生成物からなるフッ素イオン徐放性プレフォームドガラスアイオノマーフィラー。
2. 粉末状生成物がゲルを脱水してなるキセロゲルである請求項1記載のフッ素イオン徐放性プレフォームドガラスアイオノマーフィラー。
3. ポリアルケン酸と含フッ素ガラスの配合比が0.0005:1~10:1である請求項1または2記載のプレフォームドガラスアイオノマーフィラー。
4. ポリアルケン酸がカルボキシル基を有する繰り返しユニットを有する少なくとも1種類のポリマーまたはコポリマーである請求項1~3いずれかに記載のプレフォームドガラスアイオノマーフィラー。
5. 粒子サイズが0.01~100ミクロンであり、全細孔容積が0.04~2.0cc/gである請求項1~3いずれかに記載のプレフォームドガラスアイオノマーフィラー。
6. 表面がシランカップリング剤で処理されている請求項1~3いずれかに記載のプレフォームドガラスアイオノマーフィラー。
7. ポリアルケン酸と含フッ素ガラスとを水の存在下にて反応させ、生成物を固化、乾燥、粉砕することを含むフッ素イオン徐放性プレフォームドガラスアイオノマーフィラーの製法。
8. 水/(含フッ素ガラス+ポリアルケン酸)の配合比が0.1~10である請求項7記載の製法。
9. 含フッ素ガラスを溶融法またはゾルゲル法にて調製する請求項7記載の方法。
10. 含フッ素ガラスを粉砕し、これをポリアルケン酸中に過剰の水の存在下で分散させ、反応させた生成物を乾燥することを含むフッ素イオン

徐放性プレフォームドガラスアイオノマーフィラーの製法。

11. 水／（含フッ素ガラス＋ポリアルケン酸）の配合比が1.0～10である請求項10記載の製法。
12. 含フッ素ガラスを熔融法またはゾルゲル法にて調製する請求項10記載の方法。
13. 含フッ素ガラスの熔融物をポリアルケン酸と過剰の水の存在下で粉碎し、生成物を乾燥させることを含むフッ素イオン徐放性プレフォームドガラスアイオノマーフィラーの製法。
14. 水／（含フッ素ガラス＋ポリアルケン酸）の配合比が0.4～10である請求項13記載の製法。
15. 含フッ素ガラスを熔融法またはゾルゲル法にて調製する請求項13記載の方法。
16. ポリアルケン酸と含フッ素ガラスとの粉末状反応生成物からなるフッ素イオン徐放性ガラスアイオノマーフィラーを含有する歯科用組成物。
17. 粉末状生成物がゲルを脱水してなるキセロゲルであるフッ素イオン徐放性プレフォームドガラスアイオノマーフィラーを含有する請求項16記載の歯科用組成物。
18. ポリアルケン酸と含フッ素ガラスの配合比が0.0005：1～10：1である請求項16または17記載の歯科用組成物。
19. プレフォームドガラスアイオノマーフィラーを1～90重量％含有する請求項16～18いずれかに記載の歯科用組成物。
20. さらに（a）ラジカル重合性化合物および（b）硬化剤からなる樹脂組成物を含有する請求項16～18いずれかに記載の歯科用組成物。
21. （a）ラジカル重合性化合物の総量100重量部に対して（b）硬化剤を0.1～50重量部含有する請求項20記載の歯科用組成物。

22. ラジカル重合性化合物が(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基およびビニル基から選択される不飽和二重結合基を1以上含有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーである請求項20記載の歯科用組成物。

23. (a)ラジカル重合性化合物として10から70重量%の希釈剤と粘性抑制剤から選択される成分、10から89重量%の強化性コポリマーおよびオリゴマーから選択される成分、50重量%までの親水性構造物および親水性接着剤より選択される成分および0.1から50重量%の接着促進剤を含有し、(b)硬化剤として0.1から15重量%の硬化触媒を含有する請求項20記載の歯科用組成物。

24. 光重合および/または化学重合により硬化させることができる請求項20記載の歯科用組成物。

25. 樹脂組成物が(a)ラジカル重合性化合物および(b)光硬化性触媒からなる光硬化性樹脂組成物である請求項20記載の歯科用組成物。

26. 光硬化性樹脂組成物にフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを分散してなるペースト状歯科用セメントである請求項25記載の歯科用組成物。

27. さらに加水分解しやすいフッ化物を含有する請求項26記載の歯科用組成物。

28. 加水分解しやすいフッ化物がフッ化ナトリウム、フッ化アルミニウム、フッ化カリウムまたはモノフルオロリン酸ナトリウムからなる群から選択される請求項27記載の歯科用組成物。

29. 光硬化性樹脂組成物が親水性樹脂を含有する請求項26記載の歯科用組成物。

30. プレフォームドグラスアイオノマーフィラーの粒子サイズが0.

1 から 10 μm である請求項 26 記載の歯科用組成物。

31. ラジカル重合性化合物を供給し、光硬化触媒を添加し、その後にフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラーを取り込ませる工程を含む歯科用セメントの製法。

32. さらにフッ素イオン徐放性プレフォームドグラスアイオノマーフィラー以外の無機フィラー、有機複合フィラー、有機ポリマーからなる群から選択される 1 以上の成分を含有する請求項 16～18 いずれかに記載の歯科用組成物。

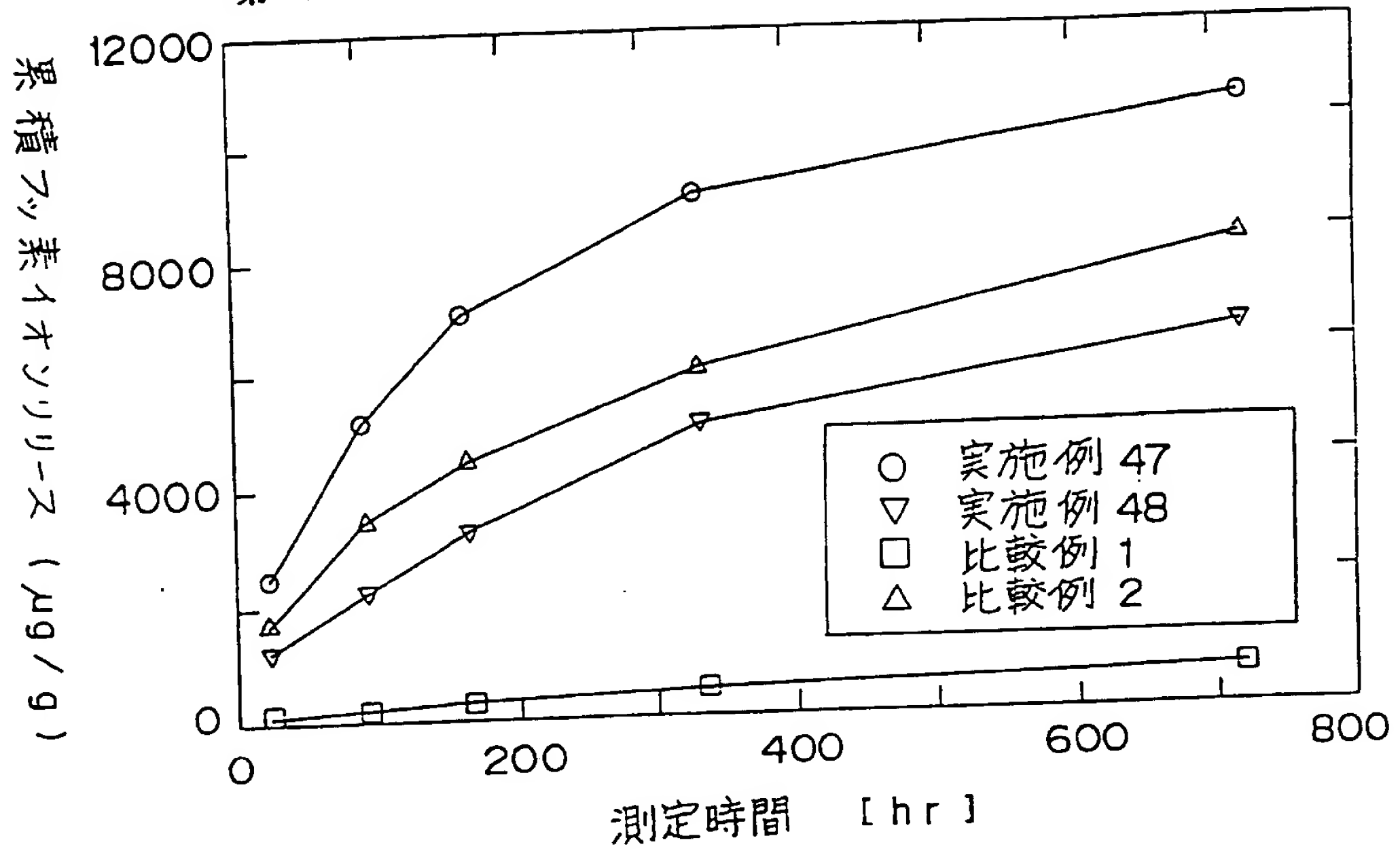
33. さらに歯科用無機系セメント粉材および歯科用セメント液剤を含有する請求項 16～18 いずれかに記載の歯科用組成物。

34. さらに (a) ラジカル重合性化合物および (b) 硬化剤からなる樹脂組成物を含有する請求項 33 記載の歯科用組成物。

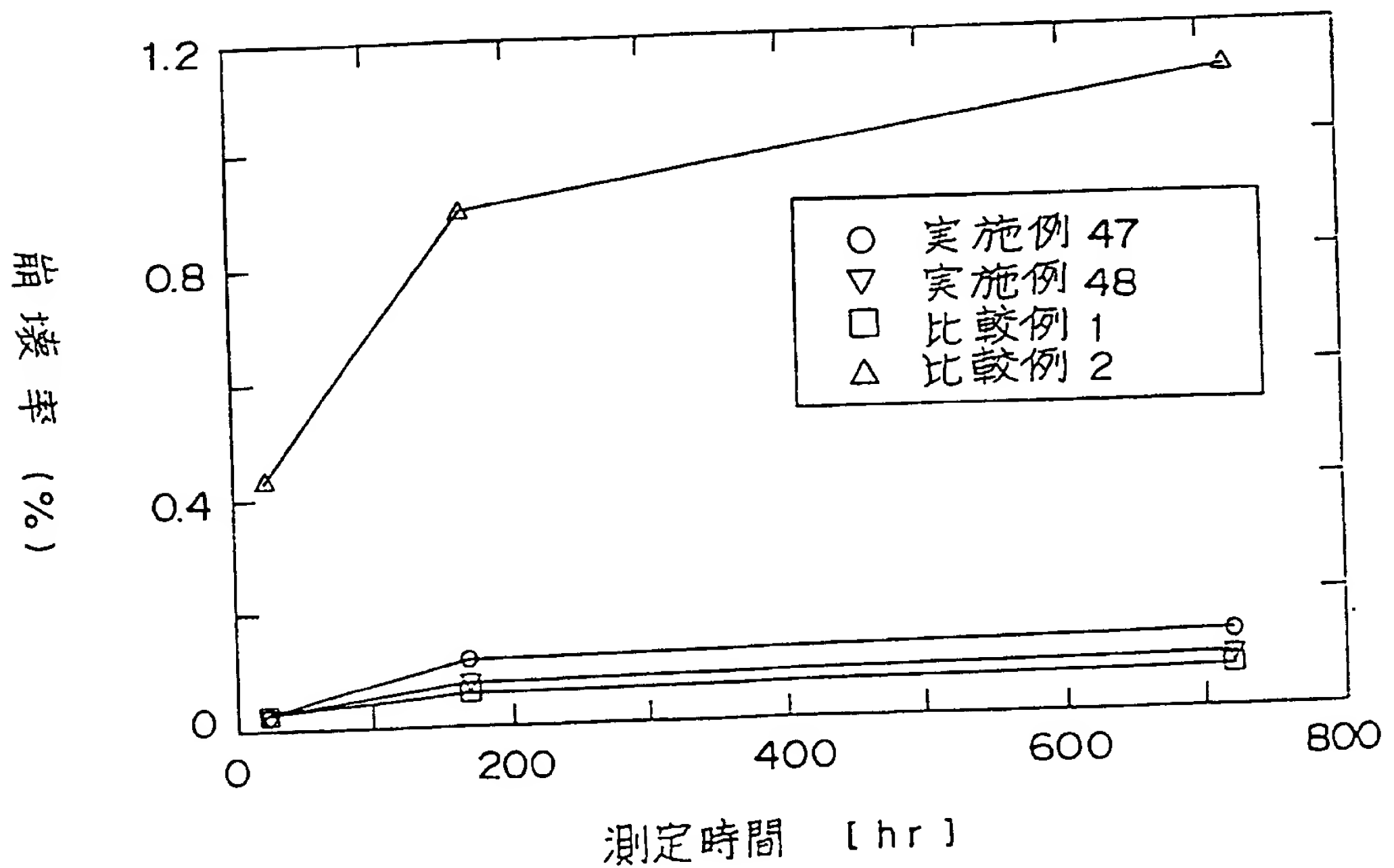
35. セメント硬化反応、光重合および／または化学重合のいずれかの方法で硬化し得る請求項 33 または 34 記載の歯科用組成物。

36. 水または有機溶剤を含む請求項 16～18 いずれかに記載の歯科用組成物。

第 1 図 フッ素源 1g あたりのフッ素イオンリリース



第 2 図 セメントの崩壊率



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ A61K6/08, A61K6/00, A61K7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ A61K6/08, 6/00, 7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 57-75908 (Sankin Kogyo K.K.), May 12, 1982 (12. 05. 82), (Family: none)	1-36
Y	JP, A, 58-99406 (Tosoh Corp.), June 13, 1983 (13. 06. 83), (Family: none)	1-36
Y	JP, A, 1-308855 (Car Mfg. Co.), December 13, 1989 (13. 12. 89), (Family: none)	1-36
Y	JP, A, 2-164807 (Jishi Shika Kogyo K.K.), June 25, 1990 (25. 06. 90) & DE, A, 3941629 & US, A, 5063257	1-36
Y	JP, A, 3-47107 (Den-Matt Corp.), February 28, 1981 (28. 02. 81), (Family: none)	1-36

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 30, 1994 (30. 05. 94)

Date of mailing of the international search report

June 14, 1994 (14. 06. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ A61K6/08, A61K6/00, A61K7/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ A61K6/08, 6/00, 7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 57-75908 (三金工業株式会社), 12. 5月. 1982 (12. 05. 82) (ファミリーなし)	1-36
Y	JP, A, 58-99406 (徳山曹達株式会社), 13. 6月. 1983 (13. 06. 83) (ファミリーなし)	1-36
Y	JP, A, 1-308855 (カー マニユファクチャリング カンパ ニー), 13. 12月. 1989 (13. 12. 89) (ファミリーなし)	1-36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 05. 94

国際調査報告の発送日

14. 06. 94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 整 博 印

4 C 7 0 1 9

電話番号 03-3581-1101 内線

3452

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 2-164807 (而至歯科工業株式会社), 25. 6月. 1990 (25. 06. 90) &DE, A, 3941629 &US, A, 5063257	1-36
Y	JP, A, 3-47107 (デンゾーマット コーポレイション), 28. 2月. 1981 (28. 02. 81) (ファミリーなし)	1-36